

**Komplexe der Metallcarbonyle der 6. und 7. Nebengruppe
mit den dreizähligen Liganden**

**1.1.1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan und
4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2.6}]heptan**

von

Helmut A. Lindner

aus

Bad Wiessee



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546219_0036

Komplexe der Metallcarbonyle der 6. und 7. Nebengruppe
mit den dreizähligen Liganden

1.1.1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan und
4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2.6}]heptan

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Helmut A. Lindner

aus

Bad Wiessee

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1979

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter: Prof. Dr. J. Ellermann

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. G. Thiele

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. J. Ellermann
ausgeführt

Herrn Prof. Dr. J. Ellermann danke ich für die großzügige
Förderung meiner Arbeit.

Den Herren Dr. F. Dickert, Dr. P. Merbach und Dr. M. Moll
danke ich für die Aufnahme der Kernresonanz- bzw. Massen-
spektren; Herrn Prof. Dr. G. Thiele und Herrn Dipl. Chem.
G. Zoubek gilt mein Dank für die Durchführung
der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. M. Moll danke ich besonders für die ausführliche
Diskussion der ^{31}P -NMR-Spektren, Herrn Professor Dr. K.
Geibel für wertvolle Hilfen bei der Diskussion der ^1H -
NMR-Spektren.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

ALLGEMEINER TEIL

1

1. Kapitel

Die Umsetzung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 1

1. Präparative Ergebnisse 3

1.1. Die Darstellung von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{Mn}(\text{CO})_5]$ 3

1.2. Umsetzungen von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{Mn}(\text{CO})_5]$
mit EY (E = H, Na, NH_4 ; Y = ClO_4 , BR_4 , PF_6)
und HX (X = Cl, Br, I) 5

2. Spektroskopische Untersuchungen 7

2.1. Schwingungsspektren 7

2.2. ^{31}P -NMR-Spektren 18

2. Kapitel

Photochemische Umsetzungen an dem Kation

$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]^+$ 19

1. Präparative Ergebnisse 19

1.1. Halogeno- und Pseudohalogeno-tricarbonyl-
mangan(+I)-Komplexe 19

1.2. Halogeno- und Pseudohalogeno-dicarbonyl-
mangan(+I)-Komplexe 21

1.3. Hydrido- und Deuterido-tricarbonyl- und
-dicarbonyl-mangan(+I)-Verbindungen 22

2. Spektroskopische Untersuchungen 25

2.1. Schwingungsspektren 25

2.1.1. Tricarbonylkomplexe 25

2.1.2. Dicarbonylkomplexe	32
2.1.3. Hydrido-tricarbonyl- und -dicarbonyl-, Deuterido-tricarbonyl- und -dicarbonyl-mangan(I)-Komplexe	38
2.2. ^{13}C -NMR-Spektren	44
2.3. ^{31}P -NMR-Spektren	45
2.4. ^1H -NMR-Spektren der Hydrido-tricarbonyl- und -dicarbonyl-, Deuterido-tricarbonyl- und -dicarbonyl-mangan(+I)-Komplexe	55
2.5. Massenspektren	60

3. Kapitel

Das Organocyclotriarsan $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$	61
1. Neue präparative Ergebnisse	63
2. Röntgenstrukturanalyse von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$	64
3. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ -Komplexe mit Metallcarbonylen der VI. Nebengruppe	73
3.1. Präparative Ergebnisse	75
3.1.1. Metallpentacarbonyl-Komplexe	75
3.1.2. Metalltetracarbonyl-Komplexe	76
3.2. Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$	78
3.3. Spektroskopische Untersuchungen	92
3.3.1. Schwingungsspektren	92
3.3.1.1. Metallpentacarbonyl-Komplexe	92
3.3.1.2. Metalltetracarbonyl-Komplexe	111
3.3.2. Massenspektren	124
4. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ -Komplexe mit Cyclopentadienyl-metalltricarbonylen der VII. Nebengruppe	127

	Seite
4.1. Präparative Ergebnisse	127
4.2. Spektroskopische Untersuchungen	129
4.2.1. Schwingungsspektren	129
4.2.2. Massenspektren	132
EXPERIMENTELLER TEIL	133
I. Allgemeine Vorbemerkungen	133
1. Arbeitsmethodik	133
2. Analysen	134
3. Bemerkungen zu den Messungen	135
II. Ausgangsverbindungen	135
III. Beschreibung der Versuche	136
1. $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$	136
2. $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$	136
3. $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{BR}_4$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)	137
4. $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{PF}_6$	137
5. $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	139
6. $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{N}_3$	141
7. $\text{XMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	141
8. $\text{N}_3\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$	142
9. $\text{OCNMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$	142
10. $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$	142
11. $\text{DMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$	145
12. $\text{XMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}_3, \text{NCO}$)	145
13. $\text{HMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$	146
14. $\text{DMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$	146
15. Verbesserte Darstellungsmethode für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$	149

	Seite
16. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$	149
17. $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$	150
18. Darstellung von $\text{M}(\text{CO})_4[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Cr},$ W) und $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ ($n \geq 2$)	150
19. $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$)	151
ZUSAMMENFASSUNG	154

ALLGEMEINER TEIL

1. Kapitel

Die Umsetzung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ¹

Dimangandecacarbonyl bildet mit monotertiären Organo-phosphinen L, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, monomere paramagnetische Komplexe des Typs $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}$ ² und dimere diamagnetische Substitutionsprodukte der Art $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{L}_2$ ²⁻⁵. Desgleichen wurden auch nur einfach-CO-substituierte Komplexe wie $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{L}$ [$\text{L} = \text{PR}_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, gilt für die gesamte Arbeit), $\text{P}(\text{OR})_3$, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$] aufgefunden⁵. Die Existenz reiner, paramagnetischer Verbindungen des Typs $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}$ wird bezweifelt⁵. Bemerkenswert erscheint, daß in Systemen wie $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ /monotertiäres Phosphin/organische Lösungsmittel auch die Bildung von Hydridokomplexen $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{L}$ ⁶ und

¹ J. Ellermann u. H. A. Lindner, Z. Naturforsch. 31 b, 1350 (1976).

² W. Hieber u. W. Freyer, Chem. Ber. 92, 1765 (1959).

³ A. G. Osborn u. M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. (A) 1964, 634.

⁴ A. S. Kasenally, R. S. Nyholm, D. J. Parker u. M. H. B. Stiddard, Chem. Ind. 1965, 2097.

⁵ H. Wawersik u. F. Basolo, Chem. Commun. 1966, 366.

⁶ J. R. Miller u. D. H. Myers, Inorg. Chim. Acta 5, 215 (1971).

$\text{HMn}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ⁷ beobachtet wurden. Der Wasserstoff entstammt vermutlich den verwendeten Lösungsmitteln ^{6, 7}.

Mit ditertiären Phosphinen wie $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2$ (diphos) reagiert $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und den verwendeten Lösungsmitteln, ebenfalls zu einer Reihe von Verbindungen. Auffallend ist, daß neben den Substitutionsprodukten $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{diphos}$ ⁸, $\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{diphos})_2$ ⁹, $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{diphos}$ ^{9, 10} und $\text{Mn}(\text{CO})(\text{diphos})_2$ ^{9, 10} auch erstmals die Bildung eines Valenzdisproportionierungsproduktes, nämlich $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{diphos})_2][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ¹⁰ beobachtet wurde. Die Komplexe $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{diphos}$ und $\text{Mn}(\text{CO})(\text{diphos})_2$ sollen paramagnetisch sein, außerdem soll letzterer in einer gelben und einer roten Form auftreten. Für die rote Verbindung " $\text{Mn}(\text{CO})-(\text{diphos})_2$ " beobachteten nun kürzlich Laing und Treichel ¹¹ diamagnetisches Verhalten; außerdem wiesen sie auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse ¹¹ nach, daß die Verbindung eine Acylcarbonyl-Gruppe enthält und es sich tatsächlich um $\text{Mn}(\text{CO})[(\text{COC}_6\text{H}_4)\text{RP}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2][\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2]$ handelt. In diesem Zusammenhang erscheint es bemerkenswert, daß man bei dem aus

⁷ R. Ugo u. F. Bonati, J. Organomet. Chem. 8, 189 (1967).

⁸ W. Hieber u. W. Freyer, Chem. Ber. 93, 462 (1960).

⁹ R. H. Reimann u. E. Singleton, J. Organomet. Chem. 38, 113 (1972).

¹⁰ A. Sacco, Gazz. Chim. Ital. 93, 689 (1963).

¹¹ M. Laing u. P. M. Treichel, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 746.

$\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2)_2$ ¹² durch Erhitzen erhältlichen $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, -
 $(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2)_2$ ¹³ kürzlich eine neuartige CO-Brückenbindung
 festgestellt hat.

Im Anschluß an die Untersuchungen über das komplexchemi-
 sche Verhalten von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gegenüber mono- und ditertiären
 Phosphinen interessierte mich das Reaktionsverhalten von Di-
 mangandecacarbonyl gegenüber dem vergleichbaren tritertiären
 Phosphin 1.1.1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{-}$
 $\text{PR}_2)_3$ (1), zumal bereits früher¹⁴ die Reaktion von $\text{Mn}_2\text{-}$
 $(\text{CO})_{10}$ mit dem tetratertiären Phosphin $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ ¹⁵ (R =
 C_6H_5) beschrieben wurde. So sollte die bestehende Lücke ge-
 schlossen werden, gleichzeitig interessierte die Frage, ob
 die Tendenz, die sich schon bei den zweizähnigen Phosphinen
 abzeichnete, daß mit dem Übergang zu mehrzähnigen Phosphinen
 die Bildung von ionischen Valenzdisproportionierungsproduk-
 ten in den Vordergrund tritt, weiter anhält.

1. Präparative Ergebnisse

1.1. Die Darstellung von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ¹

Setzt man $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ (1) in den Molver-

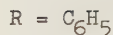
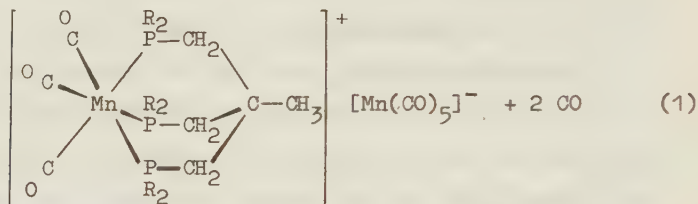
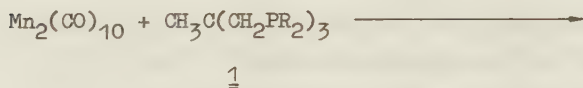
¹² R. Colton u. C. J. Commons, Aust. J. Chem. 28, 1673 (1975).

¹³ R. Colton, C. J. Commons u. B. F. Hoskins, J. Chem. Soc.,
 Chem. Commun. 1975, 363.

¹⁴ J. Ellermann u. W. Uller, Z. Naturforsch. 25 b, 1353 (1970).

¹⁵ J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).

hältnissen 2:1, 1:1 und 1:2 in Benzol im Einschlußrohr bei 80 °C um, so stellt man fest, daß unabhängig von den angewandten Molverhältnissen pro Mol 1 nur 1 Mol $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ umgesetzt wird und unter Eliminierung von 2 Mol CO gemäß Gl. (1) die tiefgelbe, ionogene Verbindung 2 auskristallisiert.



2

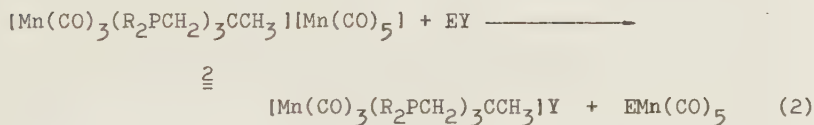
2 fällt analysenrein an und ist sehr luftempfindlich. Leitfähigkeitsmessungen in Aceton bestätigen den 1:1-Elektrolytcharakter von 2.

1.2. Umsetzungen von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$

mit EY (E = H, Na, NH_4 ; Y = ClO_4 , BR_4 , PF_6) und HX

(X = Cl, Br, I) ¹⁶

Der Salzcharakter von 2 folgt auch aus den Umsetzungen mit EY (E = H, Na, NH_4 ; Y = ClO_4 , BR_4 , PF_6 ; R = C_6H_5) gemäß Gl. (2).



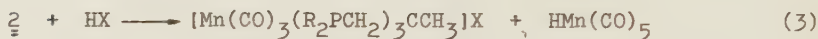
								R = C_6H_5
				<u>3</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	
E	H	Na	NH_4	Y	ClO_4	BR_4	PF_6	
Y	ClO_4	BR_4	PF_6					

Nach Zugabe von Wasser bzw. Ether fallen die Mangan(+I)-Salze 3 a - c als farblose Kristalle an und zeigen in Chloroform die für 1:1-Elektrolyte typische Leitfähigkeit.

Setzt man 2 in Aceton mit ca. 20 prozentigen wässrigen Halogenwasserstofflösungen HX (X = Cl, Br, I) um, so bilden sich die farblosen bis hellgelben 4 a - c [Gl. (3)]. Sie fallen aus der Reaktionslösung als gemischte $\text{H}_2\text{O}/\text{HX}$ -Solvate an (4 a mit ca. 1 Mol H_2O und 1 Mol HCl; 4 b mit etwa 1 Mol H_2O und 0,5 Mol HBr). Der Solvatgehalt ist bei 4 c praktisch

¹⁶ J. Ellermann, H. A. Lindner u. M. Moll, Chem. Ber. (1979)
im Druck.

gleich Null. Durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Petrolether und mehrtägiges Trocknen im Hochvakuum läßt sich der Solvatanteil zwar vermindern, jedoch erhält man keine völlig solvensfreien Verbindungen 4 a, b. Bei den noch zu besprechenden Umsetzungen stört der H_2O - bzw. HX -Gehalt nicht. So reagiert 4 a, gelöst in Chloroform, mit überschüssigem Natriumazid nach bekannter Methode ¹⁷ zu dem farblosen 4 d [Gl. (4)]¹⁶, das nach Umkristallisation aus H_2O mit 1 Mol Wasser auskristallisiert.



4

X = Cl, Br, I

<u>4</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
X	Cl	Br	I	N_3



Leitfähigkeitsmessungen in Chloroform weisen 4 a - d als 1:1-Elektrolyte aus.

Insgesamt läßt sich durch die doppelten Umsetzungen in Aceton gemäß Gln. (2) und (3) das für die hohe Luftempfindlichkeit verantwortliche Mangan(-I) elegant vom Mangan(+I) abtrennen.

¹⁷ J. Ellermann u. W. Uller, Chem. Ber. 103, 3932 (1970).

2. Spektroskopische Untersuchungen

2.1. Schwingungsspektren

$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Mn}(\text{CO})_5] \text{ (2)}$ zeigt im Bereich der (CO)-Valenzschwingungen vier intensive Banden bei 2030, 1962,

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen von

$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Mn}(\text{CO})_5] \text{ (2)}$ in cm^{-1}

Phase:		KBr ^{a)}	CH_2Cl_2
$\nu(\text{CO})$	Kation	2021 sst	2030 st (A_1)
		1968 st Sch	1962 st (E)
		1963 sst	
$\nu(\text{CO})$	Anion	1915 Sch	1902 m-st (A_2'')
		1900 Sch	
		1885 Sch	
		1852 sst, br	1860 st (E')
		1837 Sch	
$\delta(\text{MnCO})$	Anion	680 sst (A_2'')	b)
$\delta(\text{MnCO})$	Kation	657 sst ^{c)}	662 st (A_1)
		630 sst	627 m-st (E)
		615 st Sch	
$\alpha(\text{CCC})$ ^{d)}		601 m Sch	617 m
$\delta(\text{MnCO})$	Kation	552 st	553 m (E)

a) Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert. b) Durch CH_2Cl_2 verdeckt. c) Mit $\delta(\text{MnCO})$ des Anions. d) Zuordnung nach Whiffen ¹⁸.

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, Sch = Schulter, br = breit.

¹⁸ H. D. Whiffen, J. Chem. Soc. 1956, 1350.

1902 und 1860 cm^{-1} (Tab. 1). Die beiden längstwelligen Banden können zweifelsfrei den beiden IR-erlaubten $\nu(\text{CO})$ ($A_2'' + E'$) des trigonal-bipyramidalen $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ -Anions (D_{3h}) zugeordnet werden ^{14, 19}. Die bei ca. 2030 und 1960 cm^{-1} auftretenden Absorptionen werden den $\nu(\text{CO})$ ($A_1 + E$) des Mangan(I)-Kations zugesprochen ¹⁴. In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung zeigen 3 a - c und 4 a - d lediglich die $\nu(\text{CO})$ -Banden bei ca. 2030 und 1960 cm^{-1} (Tab. 2 und 3).

Der Ligand $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ (1) kann auf Grund seiner Geometrie dreizählig nur cis-konfigurierend wirken und zwar so, daß er in einem Koordinationspolyeder die Positionen eines Dreiecks besetzt. Dementsprechend muß das oktaedrisch koordinierte Mangan des bicyclischen Tricarbonyl-mangan(I)-Kations (2), das mit $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ²⁰ und $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ²¹ isoelektronisch und isoster ist, die drei CO-Gruppen ebenfalls in cis-Positionen enthalten. Die lokale Symmetrie des fac- $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{-P}_3$ -Koordinationspolyeders ist C_{3v} . Die Schwingungsanalyse gibt folgende Verteilung der Schwingungen: 2 $\nu(\text{CO})$: $A_1 + E$, 4 $\delta(\text{MnCO})$: $A_1 + A_2 + 2 E$, 2 $\nu(\text{MnC})$: $A_1 + E$, 2 $\nu(\text{MnP})$: $A_1 + E$, 2 $\delta(\text{CMnC})$: $A_1 + E$, 2 $\delta(\text{CMnP})$: $A_2 + E$, 2 $\delta(\text{PMnP})$: $A_1 + E$. Die Schwingungen der Rassen A_1 und E sind sowohl IR- als auch Raman-aktiv, die der Rasse A_2 inaktiv. Die A_1 -Schwingungen führen zu polarisierten Linien, während die E -Schwingungen

¹⁹ W. F. Edgell, J. Huff, J. Thomas, H. Lehman, C. Angell u. G. Asato, J. Am. Chem. Soc. 82, 1254 (1960).

²⁰ B. V. Lokshin, E. B. Rusach, V. N. Setkina u. N. I. Pyshnograeva, J. Organomet. Chem. 77, 69 (1974).

²¹ J. Ellermann u. H. Gäbelein, unveröffentlichte Ergebnisse.

Tab. 2. Charakteristische Schwingungsbanden von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{Y}(\bar{\text{Z}})$ in cm^{-1}

Verbindung: Spektrum: Phase:	$\bar{\text{Z}} \equiv \text{Y} = \text{ClO}_4$				$\bar{\text{Z}} \equiv \text{Y} = \text{BR}_4$			
	IR		Raman		IR		Raman	
	KBr a)	CH_2Cl_2	KBr a)	fest	KBr a)	CH_2Cl_2	KBr a)	fest
$\nu(\text{CO})$	2030 st 2025 st Sch 1971 st Sch 1963 st 1940 sst	2033 st	2028 sst		2027 sst	2033 st		2029 m
$\nu(\text{ClO}_4) \text{ F}_2$	1093 sst, br	1097 m-st						
$\delta(\text{MnCO})$	662 m-st	664 m-st	661 s		663 m-st	663 m-st		668 m
$\alpha(\text{CCC})$ b)	625 st c)	628 sst c)	628 s Sch		628 m Sch			
$\delta(\text{MnCO})$	614 st 550 st	618 m-st 555 m-st	618 m-st 553 s		625 st 615 st 559 m-st 552 m-st Sch	627 m-st 618 m 554 m		625 Sch 618 m-st 556 s
$\nu(\text{MnC})$			501 m-st 460 m					502 s-m 459 s-m
$\nu(\text{MnP})$	207 st		211 sst		206 st			209 st

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 2. Fortsetzung

Verbindung: Spektrum:	$\sum \bar{\nu}$		Y = PF ₆	
	IR		Raman	
	KBr a)	CH ₂ Cl ₂	fest	CH ₂ Cl ₂
v(CO)	2035 sst 1966 sst 1950 st Sch]	2033 sst 1964 st	2029 st 1972 sst 1933 m-st	2028 sst, p, A ₁ 1956 st, br, dp, E
v(PF ₆) F _{1u} A _{1g}	840 sst	848 st	854 s 740 m 663 s	durch CH ₂ Cl ₂ verdeckt 663 s, A ₁ ?
δ(MnCO)	662 m-st 626 m-st 618 m-st	663 m-st 625 m-st 618 m	619 m 554 s-m	617 m 552 s, E ?
α(CCC) b)	561 st 555 st	558 st 555 m-st Sch]	499 m-st 458 m 211 sst	498 m-st, p, A ₁ 458 s-m, dp, E 211 sst, p, A ₁
δ(PF ₆) F _{1u} v(MnC)	201 s-m			

a) Von 4000 - 700 cm⁻¹ fest in KBr verpreßt, von 700 - 400 cm⁻¹ in Nujol suspendiert, unterhalb 400 cm⁻¹ fest in Polyethylen verpreßt. b) Zuordnung nach loc. cit. 18. c) Mit δ(ClO₄) F₂.

Abkürzungen: s = schwach, p = polarisiert, dp = depolarisiert; sonstige Abkürzungen wie in Tab. 1.

Tab. 3. Charakteristische Schwingungsbanden von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{X}$ in cm^{-1} .

Verbindung: Spektrum: Phase:	$\frac{\mu}{\text{D}}$ $\frac{\mu}{\text{D}}$ $\text{X} = \text{Cl}^-$		Raman	
	IR			
	KBr a)	CH_2Cl_2	fest	CH_2Cl_2
$\nu(\text{Cl}\dots\text{HOH})$	2400 s, br			
$\nu(\text{CO})$	2034 st	2038 st	2032 m	2032 m, p, A_1
	1960 st, br	1969 st	1958 m-st, br, 1936 st Sch	1958 m, dp, E
$(\text{Cl}\dots\text{HCl})$		1620 s, br		
$\delta(\text{MnCO})$	668 m-st	668 m-st	668 s, br	663 m, p, A_1
	631 st	628 st		
$\alpha(\text{CCC})$ b)	620 Sch	619 Sch	618 m	618 m
	558 m-st	555 m-st		554 s, dp, E
$\delta(\text{MnCO})$		490 s-m	501 m	497 st, p, A_1
$\nu(\text{MnC})$		465 s-m, br	461 m	461 m, dp, E
	205 s-m		211 sst	211 sst, p, A_1
$\nu(\text{MnP})$	182 m, br			

Fortsetzung der Tabelle 3 nächste Seite.

Tab. 3. Fortsetzung

Verbindung:	<u>4</u> <u>b</u> X = Br ⁻		
Spektrum:	IR		Raman
Phase:	KBr a)	CH ₂ Cl ₂	fest
v(Br...HOH)	2300 s, br		
v(CO)	2030 st	2035 st	2026 s-m
	1960 st, br	1967 st	1958 m
(Br...HBr)		1630 s, br	
δ(MnCO)	667 m	670 m	666 s
	631 m-st]	627 st]	624 s
α(CCC) b)	620 Sch]	619 Sch]	618 m
δ(MnCO)	558 m	555 m-st	551 s-m
v(MnC)		490 s	501 s-m
		460 s-m	463 s-m
v(MnP)	210 s-m, br		211 m-st

Verbindung:	<u>4</u> <u>c</u> X = I ⁻		
Spektrum:	IR		Raman
Phase:	KBr a)	CH ₂ Cl ₂	fest
v(CO)	2036 st	2035 st	2030 m
	1960 st, br	1967 sst	1958 m
			1942 m
δ(MnCO)	663 m-st	670 m	664 s
	628 st]	627 m-st]	
α(CCC) b)	618 Sch]	619 Sch]	618 m
δ(MnCO)	553 m-st	555 m	553 s
v(MnC)		490 s	501 s-m
		460 s-m, br	461 s-m
v(MnP)	208 s-m		210 st

Fortsetzung der Tab. 3 nächste Seite.

Tab. 3. Fortsetzung

Verbindung:		$\underline{\text{H}} \quad \underline{\text{d}} \quad \text{X} = \text{N}_3^-$	
Spektrum:	IR		Raman
Phase	KBr ^{a)}	CH ₂ Cl ₂	fest
v(CO)	2030 st 2013 Sch	2030 st	2028 m
v _{as} (N ₃)	1996 st 1985 Sch	2005 m	
v(CO)	1954 st	1965 sst	1962 m
(N ₃ ...HOH)	1640 s		
v _s (N ₃)	1239 s		1240 s
δ(MnCO)	665 m	663 m 650 s	663 s
	625 m-st	625 m	
α(CCC) ^{b)}	618 st Sch	618 s-m	618 m
δ(MnCO)	552 m	553 m	555 s
v(MnC)		490 s	504 m
		460 s, br	461 s-m
v(MnP)	208 s-m		211 st

a) Unterhalb 400 cm⁻¹ fest in Polyethylen verpreßt.

b) Zuordnung nach loc. cit. 18.

Abkürzungen wie in Tab. 1 und 2.

depolarisiert sind. Als weitere Zuordnungshilfe kann die Tatsache dienen, daß in den IR-Spektren die Absorptionen der E-Schwingungen gegenüber denen der Rasse A_1 deutlich verbreitert sind. Entsprechend diesen Erwartungen beobachtet man für das Tricarbonyl-mangan(I)-Kation zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden, von denen die kurzwelligsten Absorptionen bei ca. 2030 cm^{-1} , wie am Beispiel von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{PF}_6$ (3 c) und $-\text{Cl}$ (4 a) gezeigt, im Raman-Spektrum polarisiert sind und daher eindeutig den A_1 -Schwingungen zugeordnet werden können. Die E-Schwingung bei ca. 1960 cm^{-1} gibt in den Festkörperspektren auf Grund von Kristalleffekten ihre Entartung auf und erscheint vielfach als Dublett. In den Lösungsspektren ist die $\nu(\text{CO})$ der Rasse E nicht aufgespalten.

In Tab. 4 sind die nach Cotton und Kraihanzel ²² be-

Tab. 4. CO-Kraftkonstanten von Mangantricarbonyl-Komplexen (Nm^{-1}).

	A_1 a)	E a)	k b)	k_c b)
$\text{h}^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$	2080	2020 ²³	1758	35
$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]^+$	2033	1964	1675	38
$\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	2025	1938 ²⁰	1635	49
$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Propylamin})_3]^+$	2032	1930 ²⁴	1630	57

a) Phase: CH_2Cl_2 . b) k = Valenzkraftkonstante, k_c = Wechselwirkungskraftkonstante der fac-CO-Gruppen.

²² F. A. Cotton u. C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. 84, 4432 (1962).

²³ G. Winkhaus, Z. Anorg. Allg. Chem. 319, 404 (1963).

²⁴ R. H. Reimann u. E. Singleton, J. Organomet. Chem. 59, C 24 (1973).

rechneten CO-Kraftkonstanten für das Kation $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{P-CH}_2)_3\text{CCH}_3]^+$ den Werten für vergleichbare Mangan-Komplexe gegenübergestellt. Sie zeigen einen deutlichen Gang und erlauben eine Abschätzung des π -Acceptorvermögens von 1.

Die Zuordnung der (MnCO)-Deformations- und (MnC)-Valenzschwingungen wird allgemein etwas erschwert, da diese Schwingungen in einem sehr engen Frequenzbereich ($700 - 400 \text{ cm}^{-1}$) absorbieren und in diesem Bereich auch noch Phenylbanden zu finden sind. Als Zuordnungshilfe kann jedoch die Tatsache dienen, daß im IR-Spektrum die Deformationschwingungen allgemein intensitätsstärkere Banden geben als die Valenzschwingungen. Für das Raman-Spektrum gilt das Umgekehrte. Nachdem weiterhin Kraftkonstantenberechnungen für Metallhexacarbonyle der VI. Nebengruppe ²⁵, ²⁶ und deren phosphinsubstituierten Derivate ²⁷ ergeben haben, daß die $\delta(\text{MCO})$ immer oberhalb der $\nu(\text{MC})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) liegen, kann davon ausgegangen werden, daß auch bei den hier vorliegenden isoelektronischen Mangankomplexen die höherfrequenten Banden im Bereich von $700 - 400 \text{ cm}^{-1}$ den $\delta(\text{MnCO})$ zuzuordnen sind. Im genannten Bereich erscheinen in den IR-Spektren u. a. jeweils drei intensive Banden bei ca. 660 , 625 und 555 cm^{-1} , welche eindeutig nicht dem Liganden angehören und den (MnCO)-Deformationsschwingungen des $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]^+$ -Kations zugeordnet werden können (Tab. 1 - 3). In den Raman-Spektren werden diese

²⁵ H. Murata u. K. Kawai, J. Chem. Physics 27, 605 (1957).

²⁶ L. H. Jones, Spectrochim. Acta 19, 329 (1963).

²⁷ R. Poilblanc u. M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. Fr.

1962, 1301.

Banden nur mit sehr geringer Intensität bzw. überhaupt nicht beobachtet. Da bei diesen geringen Intensitäten Polarisierungen nicht immer zweifelsfrei erkennbar sind, wurden die Rassenzuordnungen nur versuchsweise vorgenommen. Mit größter Wahrscheinlichkeit gehört die höchstfrequente $\delta(\text{MnCO})$ bei ca. 660 cm^{-1} der Rasse A_1 an. Analoge Verhältnisse beobachtete man auch bei den isoelektronischen Komplexen $\text{M}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ²¹ und $\text{M}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2$ ²⁸ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Die $\alpha(\text{CCC})$ ¹⁸ der Phenylringe erscheint in den IR- und Raman-Spektren lagekonstant bei ca. 618 cm^{-1} .

Die (MnC) -Valenzschwingungen schließen sich den (MnCO) -Deformationsschwingungen nach niedrigeren Wellenzahlen hin an und liegen im Bereich der stark aufgespaltenen Phenylschwingung γ ¹⁸. Die $\nu(\text{MnC})$ sind in den IR-Spektren im Multiplett ($520 - 450 \text{ cm}^{-1}$) der γ -Bande nicht sicher zuzuordnen. Im Raman-Spektrum erscheinen dagegen die $\nu(\text{MnC})$ als sehr starke Banden und überdecken das in diesem Spektrum nur mit äußerst geringer Intensität auftretende Multiplett der γ -Bande nahezu vollständig. Die beiden Linien sind durch Polarisationsmessungen sicher zuzuordnen (Tab. 2 und 3).

Die (MnP) -Valenzschwingungen liegen im Gebiet der aufgespaltenen Phenylschwingung χ ¹⁸. In allen Komplexen kann jedoch lediglich nur eine Bande mittlerer bis starker In-

²⁸ J. Ellermann, H. Gäbelein u. W. Uller, Z. Anorg. Allg. Chem. 416, 117 (1975).

tensität bei ca. 210 cm^{-1} zweifelsfrei ^{28, 29, 30} einer $\nu(\text{MnP})$ zugeordnet werden. Wie die Raman-Polarisationsmessungen für 3 c und 4 a zeigen, handelt es sich hierbei um die $\nu(\text{MnP})$ der Rasse A_1 . Die $\nu(\text{MnP})$ -Banden der Rasse E sollten gegenüber denen der Rasse A_1 bei niedrigeren Wellenzahlen auftreten. In diesem sehr niederfrequenten Bereich treten zwar noch zahlreiche Banden auf, jedoch ist eine Zuordnung und Abgrenzung gegen Gitterschwingungen nicht möglich, da Spektren von Lösungen unterhalb 150 cm^{-1} nicht mehr aufgenommen werden konnten.

Die intensitätsstarken Absorptionen von 3 a bei ca. 1095 und 625 cm^{-1} [$\nu(\text{ClO}_4) F_2$ und $\delta(\text{ClO}_4) F_2$] und von 3 c bei ca. 845 und 555 cm^{-1} [$\nu(\text{PF}_6) F_{1u}$ und $\delta(\text{PF}_6) F_{1u}$] beweisen, daß beide streng ionogen vorliegen ³¹ und die Anionen nicht koordinierend wirken.

Der bereits analytisch nachgewiesene Gehalt von Solvens- H_2O bzw. $-\text{HX}$ in den Komplexen 4 a, b kann auch IR-spektroskopisch durch die entsprechenden Banden ($\text{X} \dots \text{HOH}$ bzw. $\text{X} \dots \text{HX}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; siehe Tab. 3) zweifelsfrei belegt werden.

²⁹ A. A. Chalmers, J. Lewis u. R. Whyman, J. Chem. Soc.

(A) 1967, 1817.

³⁰ R. Demuth, J. Grobe u. R. Rau, Z. Naturforsch. 30 b, 539 (1975).

³¹ H. Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 68 und 82, Springer-Verlag, Berlin 1966.

Die mittlere bis starke Absorption von 4 d bei 2005 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$, Tab. 3] liegt überraschend tief und zwar noch deutlich unter den Absorptionen für das koordinierte Azid in 5 d und 6 d (Siehe folgendes Kapitel). Dies deutet auf starke H-Brücken zwischen dem N_3^- -Ion und dem enthaltenen Kristallwasser hin. Die $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ sollte im IR-Spektrum verboten sein, sie tritt auch nur, vermutlich durch Störungen der idealen, linearen Anordnung im Gitter, mit schwacher Intensität auf. Im Raman-Spektrum von 4 d wird sie jedoch ebenfalls nur als schwache Linie bei ca. 1240 cm^{-1} beobachtet.

2.2. ^{31}P -NMR-Spektren

Die ^{31}P -PFT-Spektren von 2, 3 a und 4 a enthalten je ein Signal bei tiefem Feld [$\delta = -26.8\text{ (mc)}$], welches den drei äquivalenten P-Atomen im $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]^+$ -Kation zuzuordnen ist. Durch das Quadrupolmoment des Mn (Kernspin $5/2$) wird dieses Signal sehr stark verbreitert (Linienbreite ca. 580 Hz), eine Aufspaltung kann jedoch nur andeutungsweise beobachtet werden.

2. Kapitel

Photochemische Umsetzungen an dem Kation $[\text{Mn}(\text{CO})_3^-$ $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]^+^{16}$

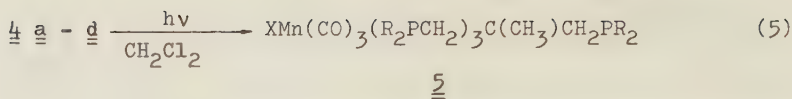
Kürzlich wurde gefunden, daß photochemische Umsetzungen kationischer, triphosphinsubstituierter Cobaltcarbonyl-Komplexe mit Alkalimetallhalogeniden und -pseudohalogeniden zu neuen Halogeno- und Pseudohalogeno-cobalt(+I)-Komplexen führen ³². Es lag nahe, diesen Reaktionstyp auf die analogen, kationischen, triphosphinsubstituierten Tricarbonyl-mangan(+I)-Komplexe 3 a - c und 4 a - d zu übertragen.

1. Präparative Ergebnisse

1.1. Halogeno- und Pseudohalogeno-tricarbonyl-mangan(+I)-Komplexe ¹⁶

Bestrahlt man die Salze 4 a - d in Methylenchlorid mit UV-Licht, so lagern sie sich unter Eliminierung der Solvathülle und unter Freisetzung von jeweils einer koordinierten Phosphingruppe zu den nichtionischen Halogeno- und Pseudohalogenokomplexen 5 a - d [Gl. (5)] um.

³² J. Ellermann u. J. F. Schindler, Chem. Ber. 109, 1095 (1976).



<u>5</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
X	Cl	Br	I	N ₃	NCO

Bei dieser Reaktion läßt es sich allerdings nicht gänzlich vermeiden, daß, bevor $\underline{4} \underline{a} - \underline{d}$ quantitativ in $\underline{5} \underline{a} - \underline{d}$ umgewandelt werden, in geringem Maße bereits eine Folgereaktion unter CO-Substitution zu $\underline{6} \underline{a} - \underline{d}$ einsetzt. Letztere verläuft analog der später zu besprechenden Reaktion (7). Die Darstellung von $\underline{5} \underline{e}$ erfolgt auf photochemischem Wege durch direkte Umsetzung von $\underline{3} \underline{a}$ bzw. $\underline{3} \underline{b}$ mit KOCN in Aceton. Auch



hier tritt in geringem Umfange eine Weiterreaktion unter CO-Substitution zu $\underline{6} \underline{e}$ ein. Die Abtrennung der Hauptreaktionsprodukte $\underline{5}$ von den Nebenprodukten $\underline{6}$ und den ionischen Ausgangsverbindungen $\underline{4} \underline{a} - \underline{d}$ bzw. $\underline{3} \underline{a}, \underline{b}$ ist nicht ganz einfach. Am besten gelingt sie durch Extraktion mit Benzol ($\underline{5} \underline{d}, \underline{e}$) und anschließender zweimaliger Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid.

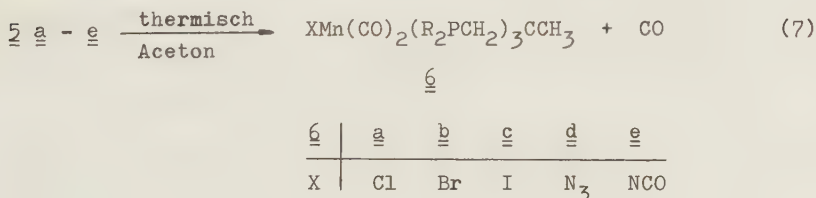
Die hell- ($\underline{5} \underline{a}, \underline{d}, \underline{e}$) bis mittelgelben ($\underline{5} \underline{b}, \underline{c}$) Neutralkomplexe zeigen in Chloroform erwartungsgemäß keine Leitfähigkeit und sind auf Grund von Molekülmassenbestimmungen im gleichen Lösungsmittel monomer zu formulieren. Sie lösen sich in Tetrahydrofuran, Benzol, chlorierten Kohlenwasserstoffen und etwas in Aceton und Ether, während sie in Pe-

trolether unlöslich sind.

Bemerkenswert erscheint, daß Lösungen von 4 a - d in CH_2Cl_2 bei rein thermischer Behandlung nicht in 5 a - d überführbar sind.

1.2. Halogeno- und Pseudohalogeno-dicarbonyl-mangan(+I)-Komplexe

Erhitzt man 5 a - e in Aceton unter Rückfluß, so entstehen unter Eliminierung von CO die bicyclischen Komplexe 6 in ca. 80-prozentiger Ausbeute [Gl. (7)].



Einfacher und ebenfalls in ähnlich guten Ausbeuten erhält man 6 a - e, wenn man, ohne den Umweg über die entsprechenden Zwischenprodukte 4 und 5, direkt 3 a bzw. 3 b mit Alkalimetallhalogeniden und -pseudohalogeniden umsetzt. Hierzu wird das in Methanol gelöste 3 a bzw. 3 b in Gegenwart von suspendiertem Alkalimetallhalogenid oder -pseudohalogenid mit UV-Licht bestrahlt. Unter Eliminierung von CO entstehen die nicht ionischen Komplexe 6 [Gl. (8)].



M = Na bzw. K; X = Cl, Br, I, N₃, NCO.

Sie scheiden sich aus den Reaktionslösungen in mikrokristalliner Form ab und zeigen in Chloroform keine Leitfähigkeit. 6 a, d und e haben dunkelgelbe, 6 b und c braune Farbe. In Tetrahydrofuran und chlorierten Kohlenwasserstoffen sind die Verbindungen mäßig, in allen anderen gebräuchlichen, organischen Solventien nahezu unlöslich.

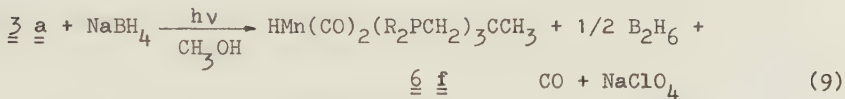
Molmassenbestimmungen in Chloroform bestätigen den monomeren Bau von 6 a - e.

Bestrahlt man ein Gemisch aus 3 a bzw. b und NaF in Methanol mit UV-Licht, so wird keine Umsetzung beobachtet; die Reaktionslösung färbt sich lediglich schwach gelb. Gibt man nun KF zu, so entfärbt sich das gelbe Reaktionsgemisch und riecht intensiv nach Phosphin. Es tritt offensichtlich Zersetzung ein, eine Umsetzung zu $\text{FMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ findet nicht statt. Bemerkenswert erscheint auch, daß im Gegensatz zur entsprechenden Cobaltcarbonylchemie ³² Suspensionen bestehend aus in Methanol gelöstem 2 und Alkalimetallhalogeniden bzw. -pseudohalogeniden MX bei der Bestrahlung mit UV-Licht nicht zu reinem 6 und $\text{MMn}(\text{CO})_5$ reagieren, sondern Gemische geben, die neben 6 andere Reaktions- und Zersetzungsprodukte enthalten. Sie wurden nicht weiter untersucht.

1.3. Hydrido- und Deuterido-dicarbonyl- und -tricarbonylmangan(+I)-Verbindungen

Setzt man $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$ (3 a) und NaBH_4 in Methanol dem UV-Licht aus, so färbt sich die Reaktionslösung nach kurzer Zeit gelbgrün und nach etwa einer Stunde ist die

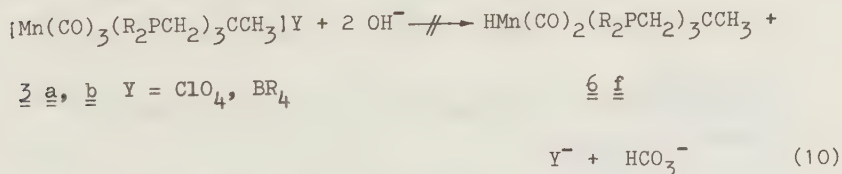
Abscheidung von schmutziggrünem 6 f [Gl. (9)] beendet.



Dieses wird abgesaugt und durch Waschen mit Methanol von nichtumgesetzter Ausgangsverbindung befreit. Nach Trocknung i. Hochvak. liegt 6 f in analysenreiner Form vor. Es löst sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen, wobei jedoch, wie schon früher berichtet ³³, langsame Umwandlung in den entsprechenden Chlorokomplex $\text{ClMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (6 a) zu beobachten ist (In den IR- und ³¹P-NMR-Spektren findet man zusätzlich die Banden und Signale von 6 a). Die sonstigen Lösungseigenschaften entsprechen denen der Verbindungen 6 a - e.

Bestrahlt man $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{BR}_4$ (3 b) (R = C₆H₅) und NaBH₄ in methanolischer bzw. acetonischer Lösung mit UV-Licht, so erhält man in beiden Fällen Zersetzungsprodukte, welche nicht weiter identifiziert wurden.

Der Versuch, 6 f auch auf thermischem Wege durch Umsetzung von 3 a bzw. 3 b mit Laugen (OH⁻) gemäß Gl. (10) zu erhalten,



ergab ein überraschendes Ergebnis. Setzt man 3 a bzw. b in

³³ W. Hieber, G. Faulhaber u. F. Theubert, Z. Anorg. Allg.

Chem. 314, 125 (1962).

Aceton/Wasser (5:1) mit überschüssigem, festem Natriumhydroxid unter Rückfluß fünf Tage um, so erhält man nicht 6 f, sondern in guter Ausbeute das Hydrid $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5 f), das bisher auf photochemischem Wege nicht erhalten werden konnte. Ob die verwendeten Lösungsmittel oder OH^- als Hydridüberträger wirken, konnte nicht geklärt werden. Ähnliche Reaktionsprodukte wurden bereits durch thermische Umsetzungen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bzw. $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und Organophosphinliganden synthetisiert ^{6, 7, 34, 35}, hierbei traten die verwendeten organischen Lösungsmittel verschiedentlich als "Hydridlieferanten" auf.

5 f fällt nach weiterem Wasserzusatz als mikrokristallines, schwach hellgelbes Kristallpulver an und zeigt mit Ausnahme von Aceton, in dem es praktisch unlöslich ist, gleiches Lösungsverhalten wie 5 a - e. In chlorierten Kohlenwasserstoffen tritt ebenso wie bei 6 f langsame Umwandlung in die Chloroverbindung $\text{ClMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5 a) ein.

Durch analoge Umsetzungen von 3 a mit NaBD_4 in $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ bzw. von 3 a, b in $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ konnten die Verbindungen $\text{DMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (6 g) und $\text{DMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5 g) erhalten werden, welche in ihren Eigenschaften den entsprechenden Hydridoverbindungen gleichen.

³⁴ R. H. Reimann u. E. Singleton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 2109.

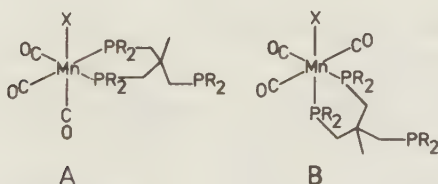
³⁵ B. L. Booth u. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (A) 1966, 157.

2. Spektroskopische Untersuchungen

2.1. Schwingungsspektren ¹⁶

2.1.1. Tricarbonylkomplexe

Bei den nicht ionischen Tricarbonyl-Komplexen 5 können die CO-Gruppen entweder facial (A) oder meridional (B) angeordnet sein.



In beiden Fällen besitzen die $\text{XMn(CO)}_3\text{P}_2$ -Koordinationspolyeder eine lokale C_s -Symmetrie. Dementsprechend sind jeweils drei IR- und Raman-aktive $\nu(\text{CO})$ -Banden ($2 \text{ A}' + \text{A}''$) zu erwarten. Zwischen beiden Strukturen kann nur auf Grund der Intensitätsverhältnisse der $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum

unterschieden werden ^{36 - 45}. Aus dem Auftreten von 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden mit nahezu gleicher Intensität (Tab. 5) folgt für 5 a - e jeweils eine faciale Anordnung der drei CO-Gruppen ⁴⁴ (A). Bei Vorliegen einer meridionalen Struktur B sollte die kurzwelligste der drei $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum nur von schwacher Intensität sein ^{36 - 45}.

Von den sechs IR- und Raman-aktiven $\delta(\text{MnCO})$ ($3 A' + 3 A''$) konnten nur vier Banden aufgefunden werden, die drei $\nu(\text{MnC})$ ($2 A' + A''$) sind nur im Raman-Spektrum (Tab. 5)

- ³⁶ R. J. Angelici, F. Basolo u. A. J. Poe, J. Am. Chem. Soc. 85, 2215 (1963).
- ³⁷ C. D. Garner u. B. Hughes, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 735.
- ³⁸ R. H. Reimann u. E. Singleton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 841.
- ³⁹ C. C. Addison, R. Davis u. N. Logan, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 2070.
- ⁴⁰ F. H. Johannsen u. W. Preetz, J. Organomet. Chem. 104, 79 (1976).
- ⁴¹ E. W. Abel u. S. P. Tyfield, Chem. Commun. 1968, 465.
- ⁴² R. Uson, V. Riera, J. Gimeno u. M. Laguna, Trans. Met. Chem. 2, 123 (1977).
- ⁴³ A. M. Bond, R. Colton u. M. E. McDonald, Inorg. Chem. 17, 2842 (1978).
- ⁴⁴ L. F. Wuyts u. G. P. Van der Kelen, Inorg. Chim. Acta 23, 19 (1977).
- ⁴⁵ J. R. Wagner u. D. Hendricker, J. Organomet. Chem. 91, 321 (1975).

Tab. 5. Charakteristische Schwingungsbanden von $\text{XMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5) in cm^{-1}

Verbindung:	$\sum \bar{\nu}_g \quad \text{X} = \text{Cl}$			$\sum \bar{\nu}_g \quad \text{X} = \text{Br}$		
	IR		Raman	IR		Raman
	KBr a)	CH_2Cl_2	fest	KBr a)	CH_2Cl_2	fest
$\nu(\text{CO}) \quad 2\text{A}' + \text{A}''$	2038 sst 1968 sst 1905 Sch 1894 sst	2039 sst 1969 st	2030 m-st 1968 st	2038 sst 1967 sst 1948 Sch	2039 sst 1970 st	2029 m 1961 m-st
$\delta(\text{MnCO})$	672 m 642 m	1914 st 668 Sch c) 640 m	1894 m 675 s-m 638 ss	1895 sst 669 m 639 m	1910 st 670 Sch c) 640 m	1894 m 668 s 639 ss
$\alpha(\text{CCC}) \quad \text{b)}$	618 Sch	618 Sch	618 m	618 Sch		618 m
$\delta(\text{MnCO})$	614 m 568 s	613 m 565 s, br	608 ss Sch 567 s, br 497 s-m 462 m 450 s-m	611 m 585 s, br	612 s-m 585 s	606 Sch 575 s, br 502 m 475 m 456 m
$\nu(\text{MnC}) \quad 2\text{A}' + \text{A}''$						
$\nu(\text{MnX}) \quad \text{A}'$	275 m-st		278 m-st	218 m		217 m-st
$\nu(\text{MnP})$	208 s ?		204 m	207 m-st, br ?		200 Sch

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 5. Fortsetzung

Verbindung:	<u>5 c</u> X = I		
Spektrum:	IR		Raman
Phase:	KBr ^{a)}	CH ₂ Cl ₂	fest
v(CO) 2 A' + A''	2038 sst	2036 sst	2023 m
	1966 sst]	1968 st	1957 m-st
	1945 Sch]		
	1898 sst	1911 st	1893 m
δ(MnCO)	669 m	669 Sch ^{c)}	668 s
	637 m	637 m	646 s
α(CCC) ^{b)}	618 Sch]	620 Sch]	618 m]
δ(MnCO)	611 m]	613 m]	600 Sch]
	572 s-m	571 s, br	571 s-m, br
v(MnC) 2 A' + A''			501 m
			471 m
			456 s-m
v(MnP)	206 s-m ?		203 m-st
v(MnI) A'	189 m		188 st

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 5. Fortsetzung

Verbindung:	5 $\underline{d}$ X = N ₃		
Spektrum:	IR		Raman
Phase:	KBr a)	CH ₂ Cl ₂	fest
$\nu_{as}(N_3)$	2058 sst	2060 sst	2047 s, br
$\nu(CO) \ 2 \ A' + A''$	2015 st	2020 m	2007 s, br
	1962 st	1961 m	1956 s-m
	1917 st	1917 m	
	1909 st] br		1908 s-m
$\nu_s(N_3)$	1218 s		
$\delta(MnCO)$	672 m		671 s
	648 s-m	650 s	647 s
$\delta, \gamma(N_3)$	633 m	633 s	633 s
$\alpha(CCC) \ ^b)$	618 Sch]	618 Sch]	618 m]
$\delta(MnCO)$	614 m]	613 s-m]	608 Sch]
	578 m	579 s-m	
$\delta, \gamma(N_3)$	561 s-m	563 s-m	562 s-m
$\nu(MnC) \ 2 \ A' + A''$			497 m
			466 m
			452 s-m
$\nu(MnN)$	347 m		348 m
$\nu(MnP)$	208 m, br ?		203 s-m

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 5. Fortsetzung

Verbindung:		$\sum e$ X = NCO	
Spektrum:	IR		Raman
Phase:	KBr ^{a)}	CH ₂ Cl ₂	fest
$\nu_{as}(\text{NCO})$	2239 st, br	2238 m-st	2234 s, br
$\nu(\text{CO})$ 2 A' + A''	2032 st	2018 st	2027 m
	1958 st	1962 st	1957 m-st
	1920 st	1920 m-st	1910 m-st
	1900 st } br		
$\nu_s(\text{NCO})$	1325 m		1324 s-m
$\delta(\text{MnCO})$	673 m		672 s
	650 s-m	650 s-m	
$\delta, \gamma(\text{NCO})$	638 m	641 s-m	639 s
$\alpha(\text{CCC})$ ^{b)}	620 Sch	622 st Sch	618 m-st
$\delta(\text{MnCO})$	615 m	617 s-m	604 s
$\delta, \gamma(\text{NCO})$	596 m	595 s	594 s
	582 m	581 s-m	
$\delta(\text{MnCO})$	565 s-m	566 s	566 s-m
$\nu(\text{MnC})$ 2 A' + A''			497 m
			464 m-st
			451 m
$\nu(\text{MnN})$	316 m		320 s-m
$\nu(\text{MnP})$	218 m ?		213 m

a) Unterhalb 400 cm⁻¹ fest in Polyethylen verpreßt. b) Zuordnung nach loc. cit. 18. c) In einer Lösungsmittelbande.

Abkürzungen: ss = sehr schwach, Sonstige Abkürzungen wie in Tab. 1 und 2.

zweifelsfrei zuzuordnen. Sie erscheinen hier mit mittlerer Intensität und heben sich deutlich von den wenigen, äußerst intensitätsschwachen Deformationsschwingungen des Phosphinliganden 1 ab. Im IR-Spektrum liegen die Verhältnisse umgekehrt. Die intensiven Deformationsbanden von 1 überdecken die schwachen $\nu(\text{MnC})$ -Banden. Von 5 a - e konnten keine einwandfreien Raman-Lösungsspektren erhalten werden, da das Streuvermögen der Verbindungen nicht ausreichend war.

In 5 a - c stehen die Halogene trans zu einer CO-Gruppe. Dies führt in den Festkörper-Raman-Spektren zu ausgesprochen intensiven $\nu(\text{MnX})$ -Banden, welche einen deutlichen Massengang zeigen und somit eindeutig zuzuordnen sind ^{46 - 51}.

⁴⁶ V. Valenti, P. Cariati, C. Forese u. G. Zerbi, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 237 (1967).

⁴⁷ J. G. Dunn u. D. A. Edwards, J. Organomet. Chem. 102, 199 (1975).

⁴⁸ D. H. Paye, Z. A. Paye, R. Ronmer u. H. Frye, Inorg. Chem. 12, 2540 (1973).

⁴⁹ J. R. Wagner u. D. G. Hendricker, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1375 (1975).

⁵⁰ M. F. Farona u. K. F. Kraus, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 513.

⁵¹ I. S. Butler, N. J. Coville u. H. K. Spendjian, J. Organomet. Chem. 43, 185 (1972).

Von den zwei zu erwartenden $\nu(\text{MnP})$ -Banden der Rassen A' und A'' wird nur eine (MnP)-Valenzschwingung beobachtet (Tab. 5). Sie tritt ebenfalls mit großer Intensität auf.

Die Spektren der Pseudohalogen-Komplexe 5 d und 5 e enthalten unter anderem fünf charakteristische Banden, welche in erster Näherung als Gruppenfrequenzen der (Mn-N=N=N)- bzw. (Mn-N=C=O)-Gruppierung anzusprechen sind ^{17, 32}. Das NCO^- -Ion ist in 5 e N-koordiniert, wie die Lage der Frequenzen von ν_{as} und $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ zeigen ^{52, 53}.

2.1.2. Dicarbonylkomplexe

Die neuen Verbindungen 6 müssen cis-Konfiguration der CO-Gruppen besitzen, da in jedem Fall zwei intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden gefunden werden (Tab. 6). Nachdem das tertiäre Phosphin 1 dreizählig nur facial koordinieren kann ²⁸, ist

⁵² K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd. Edition, S. 276, John Wiley and Sons, New York 1978.

⁵³ R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen u. W. N. Mills, Coord. Chem. Rev. 6, 407 (1971).

Tab. 6. Charakteristische Schwingungsbanden von $\text{XMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (6) in cm^{-1}

Verbindung:	$\underline{\underline{\text{G}}}\ \underline{\underline{\text{a}}}\ \underline{\underline{\text{X}}} = \text{Cl}$			$\underline{\underline{\text{G}}}\ \underline{\underline{\text{b}}}\ \underline{\underline{\text{X}}} = \text{Br}$		
	IR		Raman	IR		Raman
	KBr	CH_2Cl_2	fest	KBr	CH_2Cl_2	fest
$\nu(\text{CO})\ \text{A}' + \text{A}''$	1943 sst	1955 st	1946 s-m	1943 sst	1953 st	1940 s
	1884 sst	1895 st	1884 m-st	1885 sst	1892 st	1885 s-m
$\delta(\text{MnCO})$	647 m-st	649 m	648 ss	650 m	649 m	644 ss
$\alpha(\text{CCC})\ \text{a)}$		620 s	618 m		621 ss	618 m
$\delta(\text{MnCO})$	609 m-st	608 m-st	604 s-m	605 m-st	606 m	602 s-m
	584 m-st	582 m-st	583 s-m	584 m-st	582 m	582 s-m
	538 m	539 s-m	536 m	538 s	540 ss	531 m
$\nu(\text{MnC})\ \text{A}' + \text{A}''$			498 m			502 m-st
			473 m			473 m

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 6. Fortsetzung

Verbindung:		<u>6 c</u> X = I	
Spektrum:	IR		Raman
Phase:	KBr	CH ₂ Cl ₂	fest
v(CO) A' + A''	1938 sst	1949 st	b)
	1884 sst	1891 st	
δ(MnCO)	648 m	649 m	
α(CCC) a)		620 s	
δ(MnCO)	604 m-st	603 m-st	
	582 m-st	581 m-st	
	537 m	539 s-m	
Verbindung:		<u>6 d</u> X = N ₃	
Spektrum:	IR		Raman
Phase:	KBr	CH ₂ Cl ₂	fest
v _{as} (N ₃)	2035 sst, br	2048 sst	
v(CO) A' + A''	1995 Sch]		
	1935 sst]	1949 m-st	1931 s
	1877 sst	1892 m-st	1876 s-m
v _s (N ₃)	1228 s	1228 s	1228 ss
	652 Sch]		
δ(MnCO)	646 m-st]	650 s-m	652 s
δ, γ(N ₃)	623 m-st	625 s-m	
α(CCC) a)	unter δ, γ(N ₃)		618 m
δ(MnCO)	615 m-st	617 s-m	
δ, γ(N ₃)	596 s-m	592 Sch]	
δ(MnCO)	586 m-st	587 m	588 s-m
	540 s-m	540 s	541 m
v(MnC) A' + A''			501 m-st
			474 m

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

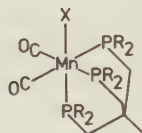
Tab. 6. Fortsetzung

Verbindung:	<u>6</u> <u>e</u> X = NCO		
Spektrum:	IR		Raman
Phase:	KBr	CH ₂ Cl ₂	fest
$\nu_{as}(\text{NCO})$	2237 sst	2238 st	
$\nu(\text{CO}) \text{ A}' + \text{A}''$	1950 sst	1963 st	1939 s-m
	1887 sst	1903 st	1878 m-st
$\nu_s(\text{NCO})$	1314 m		1315 s-m
$\delta(\text{MnCO})$	650 m	650 m	650 s
$\delta, \gamma(\text{NCO})$	622 m	625 m	625 Sch
$\alpha(\text{CCC}) \text{ a)}$	unter $\delta, \gamma(\text{NCO})$		619 m
$\delta(\text{MnCO})$	615 m	618 m	605 s
$\delta, \gamma(\text{NCO})$	593 m	594 Sch	595 Sch
$\delta(\text{MnCO})$	582 m-st	585 m	582 s-m
	535 m	537 s-m	540 s-m
$\nu(\text{MnC}) \text{ A}' + \text{A}''$			510 m
			473 s-m

a) Zuordnung nach loc. cit. 18. b) Vom braunen 6 e konnte kein Raman-Spektrum erhalten werden (nicht ausreichendes Streuvermögen).

Abkürzungen wie in Tab. 1, 2 und 5.

damit die Struktur eindeutig bestimmt (C). Das $\text{XMn}(\text{CO})_2^-$



P_3 -Koordinationspolyeder der bicyclischen Komplexe 6 besitzt jeweils eine lokale C_s -Symmetrie. Die geringen Intensitätsunterschiede der zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden ($\text{A}' + \text{A}''$) in den IR-Spektren deuten auf sehr kleine Verzerrungen der oktaedrischen Anordnung hin ⁵⁴.

Weiterhin erwartet man für 6 vier $\delta(\text{MnCO})$ ($2 \text{ A}' + 2 \text{ A}''$) und zwei $\nu(\text{MnC})$ ($\text{A}' + \text{A}''$), welche alle aufgefunden werden konnten (Tab. 6). Eine Rassenzuordnung ist leider nicht möglich, da für Raman-Polarisationsmessungen die Löslichkeiten allgemein zu gering sind.

(MnX)-Valenzschwingungen wurden schon mehrfach zugeordnet ^{46 - 51}. Bei den Verbindungen $\text{XMn}(\text{CO})_5$ findet man in den FIR-Spektren die $\nu(\text{MnX})$ ⁴⁶ bei 291 cm^{-1} ($\text{X} = \text{Cl}$), 218 cm^{-1}

⁵⁴ F. A. Cotton u. G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 3. Auflage, S. 739, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

(X = Br) und 185 cm^{-1} (X = I) als sehr starke Banden. In den Komplexen 6 befinden sich im Gegensatz zu zahlreichen in der Literatur ^{46 - 51} beschriebenen Verbindungen die Halogene in trans-Stellung zur tertiären Phosphingruppe. Dabei verlieren anscheinend die (MnX)-Valenzschwingungen derart an Intensität, daß sie weder in den FIR- noch in den Raman-Spektren eindeutig aufgefunden werden können. Es treten zwar im Erwartungsbereich zahlreiche Banden auf, welche aber keinen Massengang erkennen lassen und damit eine Zuordnung unmöglich machen.

Gleiches gilt bei den Verbindungen 6 d und 6 e für die $\nu(\text{MnN})$, welche nicht aufgefunden werden konnten. Die anderen vier charakteristischen Schwingungen der (MnN_3) - bzw. (MnNCO) -Gruppierung sind jedoch vorhanden und wurden entsprechend zugeordnet ^{17, 32} (Tab. 6). Aus der Bandenlage von ν_{as} und $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ ist zu ersehen, daß das NCO^- -Ion in 6 e über Stickstoff an das Mangan gebunden ist ⁵².

Die weiterhin zu erwartenden drei IR- und Raman-aktiven $\nu(\text{MnP})$ ($2\text{ A}' + \text{A}''$) konnten ebenfalls nicht von den vorhandenen Ligandenbanden unterschieden werden.

2.1.3. Hydrido-tricarbonyl- und -dicarbonyl-, Deuterido-tricarbonyl- und -dicarbonyl-mangan(I)-Komplexe

Bei den Hydrido-tricarbonyl- und Deuterido-tricarbonyl-mangan(+I)-Komplexen $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5 f) und $\text{DMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5 g) wird überraschenderweise die lokale C_{3v} -Symmetrie der $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Einheit nicht wie bei den homologen Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexen 5 a - e nach C_s erniedrigt, sondern bleibt, wie aus den Lösungs-IR-Spektren ersichtlich, nahezu vollständig erhalten. Man findet demzufolge wie bei dem $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]$ -Kation in 2, 3 a - c und 4 a - d in den Lösungs-IR-Spektren von 5 f, g zwei Banden im Intensitätsverhältnis von etwa 1:2, deren Lage gegenüber 2, 3 und 4 allerdings deutlich nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Dies resultiert aus der höheren Elektronendichte am Mangan, da sowohl H als auch D kein π -Acceptorvermögen besitzen. Auf Grund obigen Intensitätsverhältnisses (Tab. 7) kann angenommen werden, daß bei 5 f und g die höherfrequenten Banden bei ca. 1990 cm^{-1} den $\nu(\text{CO})$ der Rasse A_1 und die Absorptionen bei ca. 1910 cm^{-1} den Schwingungen der Rasse E zuzuordnen sind. In den Festkörperspektren geben sie auf Grund von Kristalleffekten ihre Entartung auf und erscheinen als Dublett.

Die $\nu(\text{MnH})$ bzw. $\nu(\text{MnD})$ sind in den Raman-Spektren ⁵⁵ von 5 f und g sicher zuzuordnen und zeigen den zu erwartenden

⁵⁵ G. F. Bradley u. S. R. Stobart, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 325.

Tab. 7. Charakteristische Schwingungsbanden von $\text{EMn}(\text{CO})_3$ -
 $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (E = H: 5 f, D: 5 g) in cm^{-1}

Verbindung: $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (<u>5</u> f)			
Spektrum:	IR		Raman
	KBr a)	CH_2Cl_2	fest
$\nu(\text{CO}) \text{ A}_1$	1995 sst	2005 sst	1984 s-m
E	1918 sst	1922 sst	1914 st
	1890 sst	1910 st Sch	1887 m-st
$\nu(\text{MnH})$	1782 s, br		1780 m-st, br
$\delta(\text{MnH})$	840 m	840 s	
$\delta(\text{MnCO})$	657 m-st	652 m	
$\alpha(\text{CCC})$ b)	622 s-m	621 s-m	619 m
$\delta(\text{MnCO})$	604 m	610 s-m	595 s, br
	600 Sch		
	558 m-st	557 s-m	555 s
	540 m	539 s-m	
	535 m		
$\nu(\text{MnC})$			500 st
			492 s-m Sch
	223 m		
$\nu(\text{MnP})$	210 Sch		209 m

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 7. Fortsetzung

Verbindung:	$\text{DMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5 g)		
Spektrum:	IR		Raman
Phase:	KBr ^{a)}	CH_2Cl_2	fest
$\nu(\text{CO}) \text{ A}_1$	1995 st	2000 sst	1987 s-m
E	1917 st	1922 sst, br	1914 sst
	1885 st		1882 st
$\nu(\text{MnD})$	1290 ss		1290 m-st
$\delta(\text{MnCO})$	657 m-st		
$\delta(\text{MnD}) ?$	642 m	644 m Sch	636 s
$\alpha(\text{CCC})$ ^{b)}	622 Sch	622 Sch	c) 619 m
$\delta(\text{MnCO})$	602 Sch	603 Sch	
	575 s-m	575 s	571 ss
	560 s-m	545 Sch ^{c)}	555 s, br
$\nu(\text{MnC})$			499 st
			488 m Sch
$\nu(\text{MnP})$	207 s-m		205 st

a) Unterhalb 400 cm^{-1} fest in Polyethylen. b) Zuordnung nach loc. cit. 18. c) In Lösungsmittelbanden.

Abkürzungen wie in Tab. 1, 2 und 5.

Massengang $[\nu(\text{MnH})/\nu(\text{MnD}) = \sqrt{2}]$. Sie finden sich im üblichen Bereich 56, 57.

Die Zuordnung der Banden unterhalb von 500 cm^{-1} in den Raman-Spektren von 5 f und g ist schwierig. Allein die Linie bei ca. 500 cm^{-1} kann auf Grund ihrer Lage und Intensität zweifelsfrei einer $\nu(\text{MnC})$ zugeordnet werden. Bei den noch vorhandenen Banden ist die Unterscheidung zwischen $\nu(\text{MnC})$, $\nu(\text{MnP})$ und Ligandenbanden jedoch problematisch, die Zuordnung erfolgte daher nur versuchsweise (Tab. 7).

In den IR-Spektren der Hydrido-dicarbonyl- und Deuterido-dicarbonyl-mangan(+I)-Verbindungen 6 f und g findet man zwei starke Absorptionen bei ca. 1916 und 1850 cm^{-1} entsprechend zwei CO-Gruppen in cis-Anordnung. Die deutliche Verschiebung dieser Banden nach niedrigeren Wellenzahlen (im Vergleich zu den Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexen 6 a - e) resultiert, wie schon bei 5 f und g dargelegt, aus der höheren Elektronendichte am Mangan (Tab. 8).

Eine $\nu(\text{MnH})$ konnte in den IR-Spektren von 6 f nicht aufgefunden werden (Tab. 8). Dies erscheint plausibel, da bei 6 g die $\nu(\text{MnD})$ bei 1310 cm^{-1} erscheint (Tab. 8) und die $\nu(\text{MnH})$ demzufolge bei ca. 1800 cm^{-1} zu erwarten ist $[\nu(\text{MnH})/\nu(\text{MnD}) = \sqrt{2}]$. Dieser Bereich wird aber durch die sehr starke $\nu(\text{CO})$ -

⁵⁶ J. A. Froelich u. D. J. Darensbourg, Inorg. Chem. 16, 960 (1977).

⁵⁷ J. P. Jesson in E. L. Muetterties, Transition Metal Hydrides, S. 115, Marcel Dekker, New York 1971.

Tab. 8. Charakteristische Schwingungsbanden von $\text{EMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (E = H, $\bar{6}$ f, D: $\bar{6}$ g) in cm^{-1}

Verbindung:	$\text{EMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ($\bar{6}$ f)			$\text{DMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ($\bar{6}$ g)		
	IR		Raman	IR		Raman
	KBr a)	CH_2Cl_2	fest	KBr a)	CH_2Cl_2	fest
$\nu(\text{CO}) \text{ A}' + \text{A}''$	1916 sst	1920 sst		1915 sst	1919 st	1902 s, br
$\nu(\text{MnD})$	1851 sst	1858 sst		1850 sst	1859 st	1846 s-m, br
Ligand + $\delta(\text{MnH})$	840 m-st	838 m		1310 m	1310 Sch d)	1304 s, br
$\delta(\text{MnCO})$	652 m	650 m		676 m-st ?		670 s, br ?
$\delta(\text{MnD})$				638 st	639 m	
$\alpha(\text{CCC})$ b)	621 s-m	621 s		626 st	626 m	
	596 Sch			616 st	618 m	618 s-m
$\delta(\text{MnCO})$	590 st	591 m		590 s	590 Sch	
$\delta(\text{MnCO}) + \nu(\text{MnC})?$	555 m-st	552 s-m		569 m	563 s, br	565 m-st
$\nu(\text{MnC})$				495 s-m	496 s	498 m
$\nu(\text{MnP})$	215 m			214 m		216 m-st

a) Unterhalb 400 cm^{-1} fest in Polyethylen. b) Zuordnung nach loc. cit. 18. c) $\nu(\text{CO})$ von $\text{ClMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$, s. Text. d) In einer Lösungsmittelbande.

Abkürzungen wie in Tab. 1 und 2.

Absorption bei ca. 1850 cm^{-1} überdeckt. Bei der Verbindung $\text{HMn}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_3$ findet man die $\nu(\text{MnH})$ -Absorption bei 1823 cm^{-1} ⁵⁷. Ein Raman-Spektrum, welches zur Klärung beitragen hätte können, war leider nicht erhältlich, da sich 6 f im Gegensatz zu 6 g schon bei sehr geringer Laserleistung zer-
setzt.

Die $\delta(\text{MnH})$ kann ebenfalls nicht sicher aufgefunden werden. Im Erwartungsbereich bei ca. 850 cm^{-1} ⁵⁸ (die korrespondierende $\delta(\text{MnD})$ findet sich bei 626 cm^{-1} , Tab. 8) ist bereits eine mittelstarke Ligandenbande vorhanden, zusätzlich auftretende Banden sind nicht zu finden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die $\delta(\text{MnH})$ von dieser Ligandenbande überdeckt wird.

Die $\delta(\text{MnCO})$ -Banden entsprechen in ihrer Lage in etwa denen der Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe 6 a - 6 e. Unsicher ist jedoch die Zuordnung der Banden bei ca. 560 cm^{-1} in den Spektren von 6 f und 6 g (Tab. 8). Sie treten sowohl in den IR- als auch im Raman-Spektrum mit mittlerer bis starker Intensität auf. Da man für die $\delta(\text{MnCO})$ nur im IR-Spektrum intensive Absorptionen erwartet und umgekehrt die $\nu(\text{MnC})$ nur im Raman-Spektrum mittlere bis starke Linien ergeben und im IR-Spektrum meist überhaupt nicht beobachtet werden, läßt sich die Bande bei ca. 560 cm^{-1} nur als Überlagerung einer $\delta(\text{MnCO})$ mit einer $\nu(\text{MnC})$ deuten.

⁵⁸ J. Ellermann, J. F. Schindler, H. Behrens u. H. Schlenker,
J. Organomet. Chem. 108, 239 (1976).

2.2. ^{13}C -NMR-Spektren

Von den Verbindungen 5 a - g bzw. 6 a - g konnten keine auswertbaren ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden. Dies erscheint plausibel, da einmal wegen des hohen Molekulargewichtes und der begrenzten Löslichkeit der Komplexe maximal ca. 10^{-3} M Lösungen hergestellt werden konnten und zum anderen infolge Linienverbreiterung durch die Quadrupolmomente des Mangans (Kernspin 5/2), der Halogene und des Stickstoffs keine Signale mehr beobachtet wurden.

2.3. ^{31}P -NMR-Spektren

Die ^{31}P -PFT-Spektren von 5 a - e zeigen, daß 1 entsprechend A nur zwei Koordinationsstellen am Mangan besetzt und ein P-Atom unkoordiniert bleibt. So findet man für die beiden koordinierten, äquatorialen Phosphoratome $\text{P}_{\text{e/e'}}$ in erster Ordnung jeweils Singulettts bei tieferem Feld, während für den freien Phosphor je ein Singulett bei höherem Feld beobachtet werden (Tab. 9), deren chemische Verschiebungen nahezu identisch mit denjenigen von 1 sind (1 in CD_2Cl_2 ; ext. Standard 85-proz. H_3PO_4 : $\delta = +26.3$).

Tab. 9. ^{31}P -NMR-Spektren von $\text{XMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5) in CD_2Cl_2 . Chemische Verschiebungen δ und Koordinationsverschiebungen $\Delta = \delta_{\text{K}} - \delta_{\text{L}}$ ^{a)} (ext. Standard 85-proz. H_3PO_4)

Verb.	Chem. Verschiebg. δ $\text{P}_{\text{e/e'}}$	Δ	Chem. Verschiebg. δ $\text{P}_{\text{unkordiniert}}$	Δ
<u>5 a</u>	-30.8 (s)	-57.1	+28.2 (s)	+1.9
<u>5 b</u>	-28.2 (s)	-54.5	+28.0 (s)	+1.7
<u>5 c</u>	-25.2 (s)	-51.5	+28.3 (s)	+2.0
<u>5 d</u>	-31.2 (mc) ^{b)}	-57.5	+27.8 (s)	+1.5
<u>5 e</u>	-31.4 (mc) ^{b)}	-57.7	+27.8 (s)	+1.5

a) 1 in CD_2Cl_2 : $\delta = +26.3$. ^{b)} Siehe Text.

Abs. Fehler für δ : 0.1.

Sowohl die chemischen Verschiebungen von $P_{e/e'}$ als auch die Linienstrukturen zeigen eindeutig, daß in $\underline{\underline{5}} \underline{\underline{a}} - \underline{\underline{e}}$ die Halogene bzw. Pseudohalogene in cis-Positionen zum zweizähnig koordinierenden Liganden $\underline{\underline{1}}$ stehen (A). Bei einer cis-trans-Anordnung der koordinierten P-Atome entsprechend B sollten zwei Signale unterschiedlicher chemischer Verschiebung und damit auch Kopplungen zwischen den beiden P-Atomen auftreten.

Die ^{31}P -PFT-Spektren der Verbindungen $\underline{\underline{6}} \underline{\underline{a}} - \underline{\underline{e}}$ zeigen zwei ca. 1400 - 2000 Hz voneinander getrennte Signalgruppen bei tieferem Feld (Tab. 10). Aufgrund der relativen Intensitäten der Signale und ihren Multipllettstrukturen ist eine eindeutige Zuordnung möglich. Für die beiden äquatorialen, zu den CO-Gruppen trans-ständigen Phosphoratome $P_{e/e'}$ (Vergl. C) beobachtet man in erster Ordnung infolge PMnP -Kopplung jeweils ein Dublett, während das Signal des axialen, trans zu den Halogenen bzw. Pseudohalogenen koordinierten Phosphors P_a ebenfalls infolge der Kopplung mit $P_{e/e'}$ eine Tripletstruktur zeigt (Tab. 10). Dabei liegen sowohl die chemischen Verschiebungen δ und die Koordinationsverschiebungen $\Delta = \delta_K - \delta_L$ ⁵⁹ als auch die jeweiligen Kopplungskonstanten $^2J(\text{PMnP})$ im erwarteten Bereich und stimmen gut mit denjenigen von anderen Metall-Phosphin-Komplexen

⁵⁹ S. O. Grim, D. A. Wheatland u. W. McFarlane, J. Am. Chem. Soc. 89, 5573 (1967).

Tab. 10. ^{31}P -NMR-Spektren von $\text{XMn}(\text{CC})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{CCH}_3$ (6) in CD_2Cl_2 . Chemische Verschiebungen, Koordinationsverschiebungen $\Delta = \delta_K - \delta_I$ a) und Kopplungskonstanten $^2J(\text{PMnP})$ (ext. Standard 85-proz. H_3PO_4)

Verb.	Chem. Verschiebg. δ P_a	$^2J(\text{PMnP})$ Hz	Koordinations- verschiebung Δ	Chem. Verschiebg. δ P_e/e'	$^2J(\text{PMnP})$ Hz	Koordinations- verschiebung Δ
<u>6 a</u>	-67.5 (t, 1 P)	39	-93.8	-22.4 (d, 2 P)	37	-48.7
<u>6 b</u>	-69.3 (t, 1 P)	47	-95.6	-21.5 (d, 2 P)	35	-47.8
<u>6 c</u>	-70.1 (mc, 1 P)	- ^{b)}	-96.4	-20.1 (d, 2 P)	36	-46.4
<u>6 d</u>	-60.0 (mc, 1 P)	- ^{b)}	-86.3	-24.0 (mc, 2 P)	-	-50.3
<u>6 e</u>	-60.4 (mc, 1 P)	- ^{b)}	-86.7	-25.2 (d, 2 P)	34	-51.5

a) Bezogen auf 1 in CD_2Cl_2 : $\delta = +26.3$ (ext. Standard 85-proz. H_3PO_4). b) Siehe Text.
Abs. Fehler für δ : 0.1, für $^2J(\text{PMnP})$: 4 Hz.

überein ^{60 - 62}. Wegen teilweise großer Linienbreite infolge der Quadrupolmomente vom Mangan, der Halogene und des Stickstoffs konnten nicht bei allen Verbindungen die Kopplungskonstanten bestimmt werden.

In der Verbindungsreihe 6 a - c beobachtet man für P_a eine zunehmende Tieffeldverschiebung und damit eine Zunahme der Koordinationsverschiebung Δ . Dies ist unter Annahme gleicher Bindungswinkel an P_a vermutlich auf das zunehmende π -Acceptorvermögen in der Reihe Cl...Br...I zurückzuführen. Die gleichzeitige Abnahme der Koordinationsverschiebung für $P_{e/e'}$ läßt sich dagegen weniger durch das steigende σ -Donorvermögen der drei Halogene erklären als vielmehr durch die zunehmende sterische Wechselwirkung, wodurch sich die Bindungswinkel an $P_{e/e'}$ ändern. Im Falle von 6 d und e wird dies besonders deutlich, da hierbei $P_{e/e'}$ eine größere Tieffeldverschiebung (lineare Anordnung der N_3^- bzw. NCO-Gruppen) und das Signal für P_a infolge des wesentlich schwächeren Acceptorvermögens eine deutlich geringere Verschiebung nach tieferem Feld erfährt. Alle Spektren wurden nur als Systeme 1. Ordnung diskutiert, da eine Spektrenanalyse höherer Ordnung auf Grund der geringen Auflösung, infolge ungenügender Löslichkeiten, nicht angebracht erschien.

⁶⁰ D. A. Edwards u. J. Marshalsea, J. Organomet. Chem. 96, C 50 (1975).

⁶¹ T. H. Whitesides u. R. A. Budnik, Inorg. Chem. 14, 664 (1975).

⁶² R. J. Mynott, P. S. Pregosin u. L. M. Venanzi, J. Coord. Chem. 3, 145 (1973).

Bei den Tricarbonylverbindungen $\text{EMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ 5 f bzw. g (5 f: E = H, g: E = D) findet man wie bei den Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexen 5 a - e zwei Signalgruppen, wobei die Signale bei tieferem Feld (5 f: $\delta = -53.4$ (d), 5 g: $\delta = -53.1$ (s); ext. Standard 85-proz. Phosphorsäure) den beiden koordinierten, äquatorialen Phosphoratomen zuzuordnen sind und die Signale bei höherem Feld jeweils den freien, unkoordinierten Phosphoratomen entsprechen (5 f: $\delta = +28.9$ (s), 5 g: $\delta = +28.9$ (s); externer Standard H_3PO_4). Das Signal bei tieferem Feld (5 f) ist durch (HMnP)-Kopplung aufgespalten (Abb. 1), die Kopplungskonstante $^2J(\text{HMnP})$ von 42 Hz stimmt gut mit bekannten Werten überein ^{34, 57, 63}. Erwartungsgemäß findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum von 5 g keine Aufspaltung des tieffeldverschobenen Signals (Abb. 2).

Das Signal bei höherem Feld im ^{31}P -PFT-Spektrum von 5 f besteht aus zwei Linien im näherungsweise berechneten Intensitätsverhältnis von 1.67, im entsprechenden Signal der Verbindung 5 g findet sich eine Schulter (Abb. 2). Dies kann nur so gedeutet werden, daß 5 f und g aus zwei Isomeren (Verhältnis ca. 60:40) bestehen, welche sich in ihrem räumlichen Bau unterscheiden (Abb. 3). Dieses Ergebnis wird auch vom ^1H -NMR-Spektrum von 5 f gestützt (siehe dort).

Für die Hydrido- und Deuterido-tricarbonyl-mangan(I)-Verbindungen 5 f und g ergaben die schwingungsspektroskopischen

⁶³ J. M. Jenkins u. B. L. Shaw, J. Chem. Soc. (A) 1966, 1407.

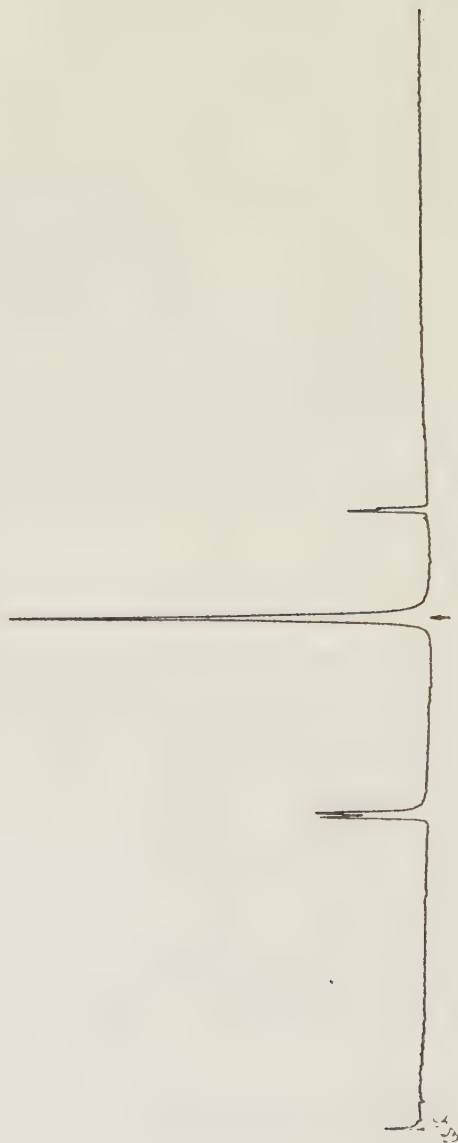


Abb. 1: ^{31}P -PFT-Spektrum von $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5 f) in CD_2Cl_2
 [ext. Standard 85-proz. H_3PO_4 (1); $\Delta \text{SW } 12 \text{ kHz}$]

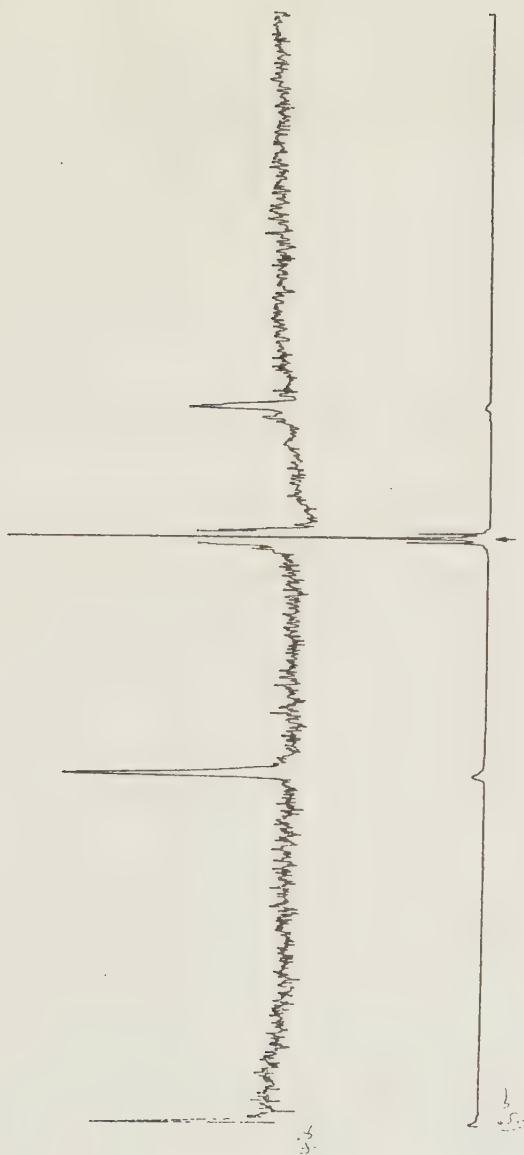
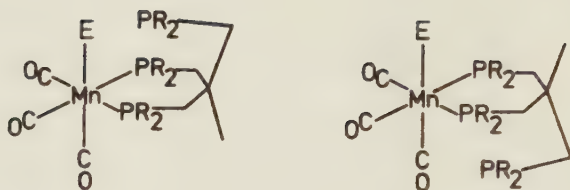


Abb. 2: ^{31}P -PFT-Spektrum von $\text{DMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5 g) in CD_2Cl_2
 [ext. Standard 85-proz. H_3PO_4 ($\uparrow$); ΔSW 10 kHz]



$R = C_6H_5$; $E = H$ bzw. D

Abb. 3: Schematische Darstellung der zwei Isomeren von $\underline{5f}$ bzw. $\underline{5g}$

Untersuchungen den Erhalt der C_{3v} -Symmetrie für die $Mn(CO)_3$ -Einheit, obwohl insgesamt eine C_s -Molekülsymmetrie zu erwarten ist. Bei den ^{31}P -PFT-Spektren der Dicarbonyl-Komplexe $EMn(CO)_2(R_2PCH_2)_3CCH_3$ ($\underline{6f}$: $E = H$, $\underline{6g}$: $E = D$) beobachtet man ein analoges Verhalten für die MnP_3 -Einheit. Statt der zwei Signalgruppen bei den Verbindungen $\underline{6a} - \underline{6e}$ entsprechend einer C_s -Symmetrie für die (XC_2MnP_3) -Koordinationspolyeder findet man für $\underline{6f}$ und $\underline{6g}$ nur je ein Signal bei tieferem Feld ($\underline{6f}$: $\delta = -51.1$ (s), $\underline{6g}$: $\delta = -51.5$ (s); externer Standard 85-proz. H_3PO_4), welches den drei äquivalenten P-Atomen in $\underline{6f}$ und $\underline{6g}$, mit lokaler C_{3v} -Symmetrie für die (MnP_3) -Gruppen, zuzuordnen ist (Abb. 4 und 5). Die chemischen Verschiebungen entsprechen in etwa denen der Verbindungen $\underline{6a} - \underline{6e}$. Überraschenderweise koppelt der Hydridwasserstoff nicht mit den drei P-Atomen; eine Erklärung hierfür konnte noch nicht gefunden werden.



Abb. 4: ^{31}P -PFT-Spektrum von $\text{HMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ($\underline{\text{G}}$ f) in CD_2Cl_2
 (ext. Standard 85-proz. H_3PO_4 (†); ΔSW 12 kHz)

Die mit x markierten Signale sind der Verbindung $\text{ClMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ zuzuordnen.

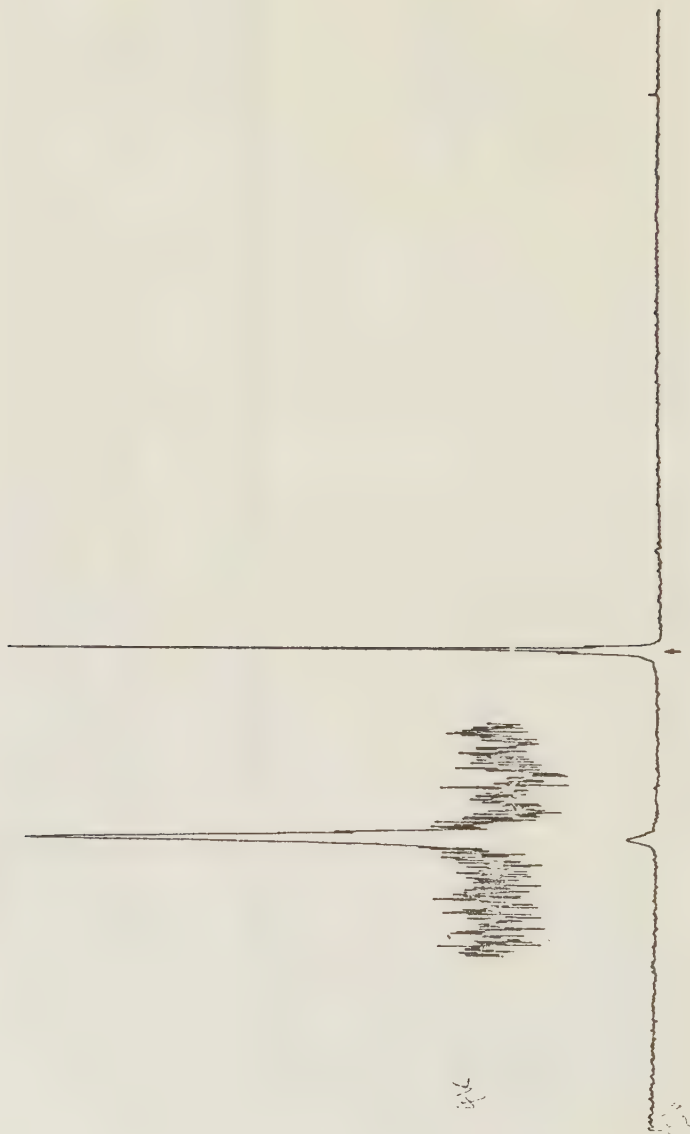


Abb. 5: ^{31}P -PFT-Spektrum von $\text{DMn}(\text{CO})_2(\text{E}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ in CD_2Cl_2
[ext. Standard 85-proz. H_3PO_4 ($\dagger$); Δ SW 12 kHz]

2.4. ^1H -NMR-Spektren der Hydrido-tricarbonyl- und -dicarbonyl-mangan(+I)-Komplexe

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 6) von $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5 f) zeigt zwei Triplets bei höherem Feld ($\tau = 16.57$ (t), $\tau = 16.90$ (t)); welche die gleichen Kopplungskonstanten [$^2\text{J}(\text{PMnH}) = 45$ Hz] aufweisen und den beiden möglichen Isomeren von 5 f (Abb. 3) zuzuordnen sind. Das näherungsweise berechnete Intensitätsverhältnis der beiden Triplets von 1.59 stimmt gut mit dem für die ^{31}P -NMR-Signale berechneten überein; chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten liegen im erwarteten Bereich ^{7, 34, 35, 57, 63}.

Im ^1H -PFT-Spektrum von $\text{HMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (6 f) findet man vier Signale bei höherem Feld ($\tau = 19.15$ (mc)), welche für ^1H überraschend sind. Schwingungs- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie deuten auf eine verzerrte, oktaedrische Anordnung der Liganden um das Mn hin, wobei für die (MnP_3) -Gruppe C_{3v} -Symmetrie angenommen werden kann (Ergebnis des ^{31}P -PFT-Spektrums). Man würde daher vier äquidistante Linien erwarten, bedingt durch Kopplungen der drei P-Atome mit dem Wasserstoff.

Für cis-Kopplungen liegen die Werte für $^2\text{J}(\text{PMnH})$ im Bereich von 20 - 50 Hz ^{7, 34, 35, 63}, für trans-Kopplungen sind Werte von ca. 150 Hz für $^2\text{J}(\text{PMnH})$ zu erwarten ⁶³.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 7) von 6 f sind die inneren zwei Linien ca. 17 Hz voneinander getrennt, die äußeren ca. 96 Hz.

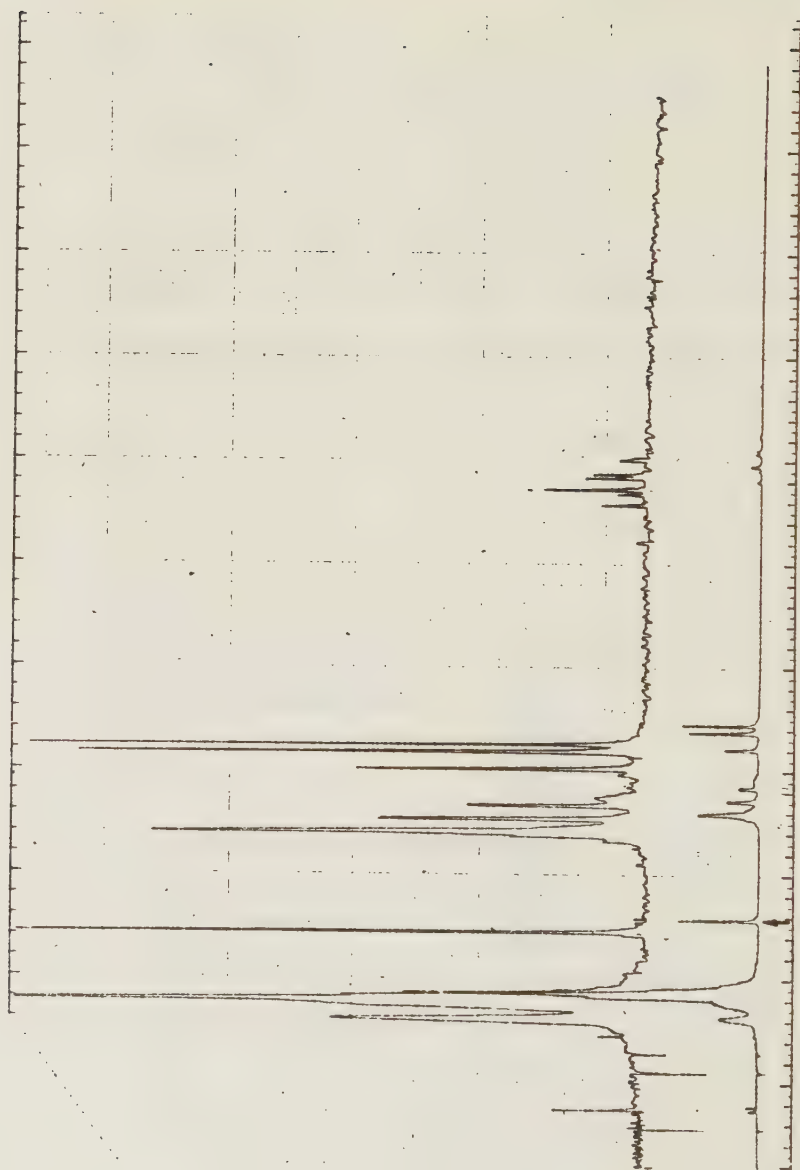


Abb. 6: ^1H -PFT-Spektrum von $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ ($\bar{5}$ f) in CD_2Cl_2
 [Bezugssignal CH_2Cl_2 ($\dagger$), $\tau = 4.68$; $\Delta\text{SW } 3012 \text{ Hz}$]

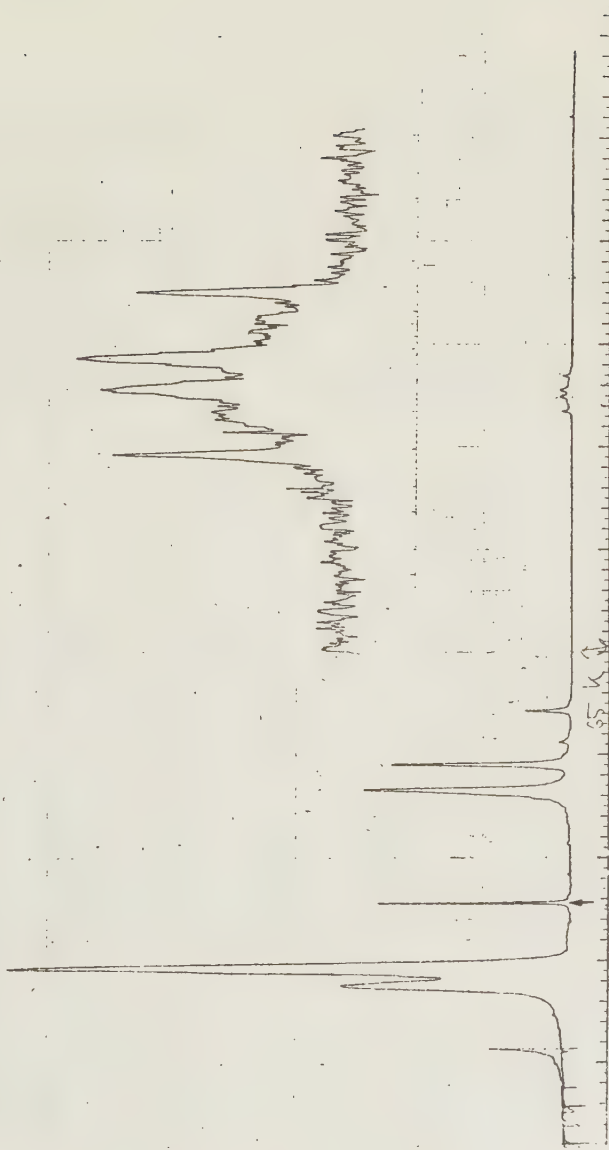


Abb. 7: ^1H -PFT-Spektrum von $\text{HMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ($\bar{6}$ f) in CD_2Cl_2
 [Bezugssignal CH_2Cl_2 ($\uparrow$), $\tau = 4.68$; $\Delta\text{SW } 3012 \text{ Hz}$]

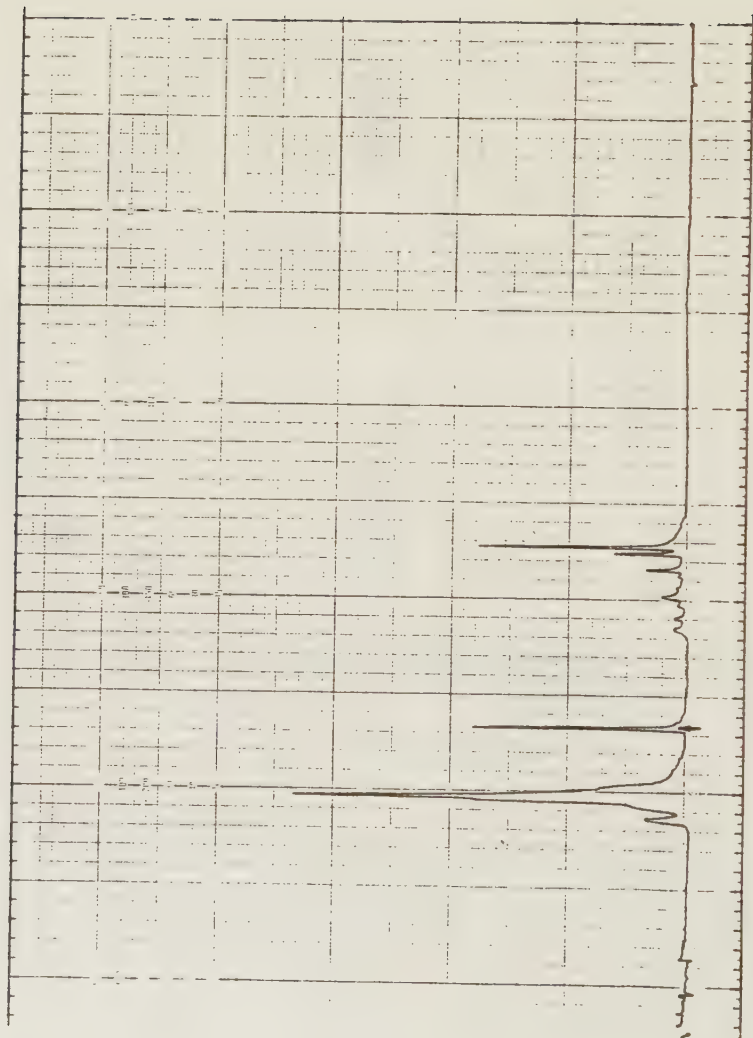


Abb. 8: ^1H -PFT-Spektrum von $\text{DMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PF}_2$ (5) in CD_2Cl_2
 [Bezugssignal CH_2Cl_2 ($\dagger$), $\tau = 4.68$; $\Delta\text{SW } 3012 \text{ Hz}$]

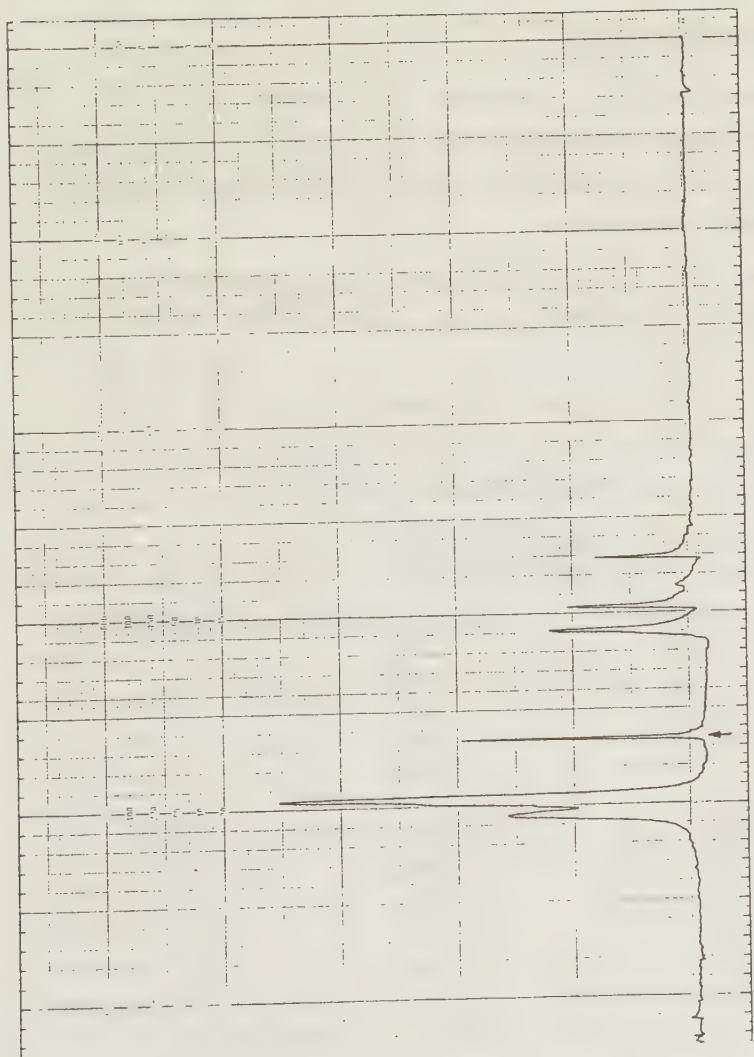


Abb. 9: ^1H -PFT-Spektrum von $\text{DMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ($\bar{6}$) in CD_2Cl_2
 [Bezugssignal CH_2Cl_2 ($\uparrow$), $\tau = 4.68$; Δ SW 3012 Hz]

Erwartungsgemäß findet man in den ^1H -PFT-Spektren von $\text{DMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5 g) und $\text{DMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (6 g) kein Signal bei höherem Feld (Abb. 8 und 9).

2.5. Massenspektren

Weder für 5 a - e noch für 6 a - e waren auswertbare Massenspektren zu erhalten, da die Verbindungen, wenn überhaupt, erst bei sehr hohen Temperaturen und dann nicht unzersetzt verdampften.

Das Massenspektrum des Hydridotricarbonyl-Komplexes 5 f zeigt die für Carbonylkomplexe charakteristische, stufenweise Abspaltung von CO aus dem Molekülion. Parallel dazu erfolgt die Abspaltung eines Wasserstoffradikals (Tab. 11). Überraschenderweise konnte von 5 g, ebenso wie von 6 f und g, kein auswertbares Massenspektrum erhalten werden.

Tab. 11. Massenspektrum von 5 f ^{a)}

Ion	m/e	rel. Int.
$\text{LigMn}(\text{CO})_3\text{H}^+$	764	1
$\text{LigMn}(\text{CO})_3^+$	763	1
$\text{LigMn}(\text{CO})_2\text{H}^+$	736	5
$\text{LigMn}(\text{CO})_2^+$	735	9
$\text{LigMn}(\text{CO})\text{H}^+$	708	1
$\text{LigMn}(\text{CO})^+$	707	1
LigMnH^+	680	27
LigMn^+	679	5
$\text{Lig} = \text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{P}_3(1)^+$	624	6
$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{P}_3^+$	547	32
$\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{P}_3^+$	546	100

a) Direkteinlaß 255 °C, Ionenquellentemperatur 260 °C.

$\text{Lig} = \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

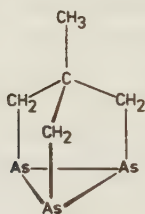
3. Kapitel

Das Organocyclotriarsan $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ ⁶⁴

Organocyclohexa-, -cyclopenta- und -cyclotetraarsane $(\text{RAs})_n$ (R = organischer Rest, $n = 6 - 4$) ^{65 - 68} sind bereits länger bekannt. Die organischen Substituenten der Ring-systeme befinden sich zueinander allgemein in cis- und trans-Positionen ^{69 - 71}. In einigen Fällen wurde die Struktur der

- ⁶⁴ J. Ellermann u. H. Schössner, Angew. Chem. 86, 646 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 601 (1974).
- ⁶⁵ L. R. Smith u. J. L. Mills, J. Organomet. Chem. 84, 1 (1975) und die dort zit. Lit.
- ⁶⁶ B. O. West in A. L. Rheingold, Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, S. 409, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1977.
- ⁶⁷ K. Hedberg, E. W. Hughes u. J. Waser, Acta Crystallogr. 14, 369 (1961).
- ⁶⁸ A. Tzschach u. V. Kiesel, J. Prakt. Chem. 313, 259 (1971).
- ⁶⁹ P. S. Elmes, S. Middleton u. B. O. West, Aust. J. Chem. 23, 1559 (1970) und die dort zit. Lit.
- ⁷⁰ J. H. Burns u. J. Waser, J. Am. Chem. Soc. 79, 859 (1957).
- ⁷¹ E. Wells, R. C. Fergusson, J. G. Hallet u. L. K. Petersen, Canad. J. Chem. 46, 2733 (1968).

Organocycloarsane röntgenographisch ^{67, 68, 70, 72} abgesichert. Mit der Synthese ⁶⁴ des ersten all-cis-Organocyclo-triarsans 7 konnte die Reihe der Organocyclopolyarsane nach unten hin vervollständigt werden. 4-Methyl-1.2.6-triarsatricyclo[2.2.1.0^{2.6}]heptan (7) wurde ebenfalls röntgenographisch charakterisiert ⁷³ (siehe später). Das Arsendreiringsystem, das als Strukturelement auch im As₄-Molekül und dessen Derivaten ^{74, 75} enthalten ist, wird anscheinend durch das Käfiggerüst (7) zusammengehalten. Die niedrigen, nichtcyc-



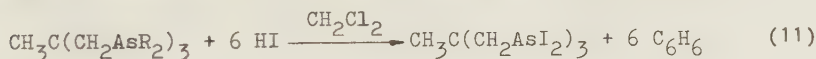
7

-
- ⁷² N. Mandel u. J. Donohue, Acta Crystallogr. B 27, 467 (1971).
- ⁷³ G. Thiele, G. Zoubek, H. A. Lindner u. J. Ellermann, Angew. Chem. 90, 133 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 135 (1978).
- ⁷⁴ L. R. Maxwell, S. B. Hendricks u. V. M. Mosley, J. Chem. Phys. 3, 699 (1935).
- ⁷⁵ A. S. Foust, M. S. Forster u. L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 91, 5631 (1969).

lischen Glieder der Reihe $(\text{RAS})_n$ ($n = 2$ 76 - 78 und 1 79 - 81) wurden durch Koordination an Metallen stabilisiert. Eine Ausnahme bildet $\text{CH}_3\text{As}-\text{AsCH}_3$, das Sprossenfunktionen in einem leiterartig strukturierten Polymeren $(\text{CH}_3\text{AsASCH}_3)_n$ ausübt 82, 83.

1. Neue präparative Ergebnisse ⁷³

Setzt man $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ ⁸⁴, welches entsprechend Gl. (11) aus $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsR}_2)_3$ ⁸⁵ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) dargestellt wurde, gelöst



⁷⁶ P. S. Elmes, P. Leverett u. B. O. West, Chem. Commun. 1971, 747.

⁷⁷ G. Huttner, H. G. Schmid, A. Frank u. O. Orama, Angew. Chem. 88, 255 (1976).

⁷⁸ M. Jacob u. E. Weiss, J. Organomet. Chem. 153, 31 (1978).

⁷⁹ G. Huttner u. H. G. Schmid, Angew. Chem. 87, 454 (1975).

⁸⁰ G. Huttner, G. Mohr, A. Frank u. U. Schubert, J. Organomet. Chem. 118, C 73 (1978).

⁸¹ E. Röttinger u. H. Vahrenkamp, Angew. Chem 90, 294 (1978).

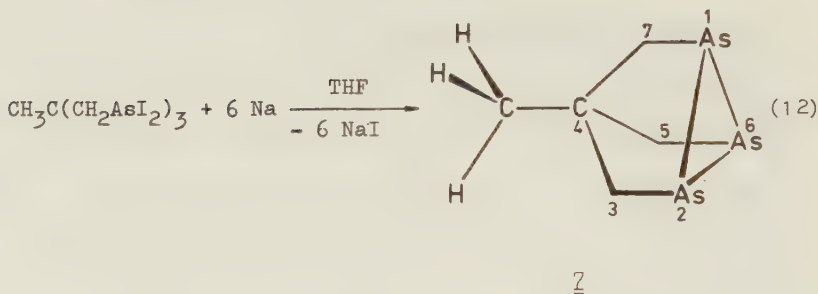
⁸² J. J. Daly u. F. Sanz, Helv. Chim. Acta 53, 1879 (1970).

⁸³ A. L. Rheingold, J. E. Lewis u. J. M. Bellama, Inorg. Chem. 12, 2845 (1973).

⁸⁴ J. Ellermann, H. Schössner u. H. A. Lindner, Z. Naturforsch. 33b, 603 (1978).

⁸⁵ W. Hewertson u. H. R. Watson, J. Chem. Soc. (London) 1962, 1490.

in Tetrahydrofuran mit granuliertem Natrium um, so entsteht das kristalline $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (7) [Gl. (12)] in deutlich besserer Ausbeute als bisher beschrieben ⁶⁴. Die farblose Ver-



bindung wird durch Sublimation vom NaI getrennt und zeigt eine erstaunliche thermische Stabilität. So ist 7 bei ca. 300 °C i. Hochvak. destillierbar und beginnt sich erst ab 400 °C merklich zu zersetzen. Im festen Zustand wird 7 auch nach mehreren Stunden nicht vom Luftsauerstoff angegriffen. 7 ist in THF, Diethylether, CHCl_3 , CH_2Cl_2 gut und in CCl_4 , CH_3OH und Petrolether mäßig löslich; in Benzol ist es praktisch unlöslich.

2. Röntgenstrukturanalyse von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ ⁷³

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer 0.03 M Lösung von 7 in THF auf -30 °C gezüchtet, durch Dekantieren von der kalten Mutterlauge getrennt und zweimal bei Raumtemperatur mit je 2 ml

Petrolether gewaschen. Ein Kristall in Form eines monoklinen Prismas wurde am Vierkreisdiffraktometer (Phillips PW 1100; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator) vermessen ($3^\circ \pm \theta \pm 24^\circ$). Für die Strukturbestimmung (Programmsystem SHELX⁸⁶) standen 2656 Meßwerte zur Verfügung, die einen Satz von 671 unabhängigen Daten ergaben. Verfeinerung (für alle Schweratome mit anisotropen, für die H-Atome mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor) führte zum R-Wert 0.088.

Die farblosen monoklinen Kristalle von 7 (Raumgruppe C 2/m; Elementarzelle mit $a = 1101.5(6)$, $b = 907.2(5)$, $c = 829.6(5)$ pm, $\beta = 104.9(6)^\circ$, $Z = 4$) weisen eine verzerrte kubisch dichteste Packung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ -Molekülen auf (Abb. 10). Diese befinden sich auf einer Spiegelebene, jedoch ist die Abweichung von der für das freie Molekül zu erwartenden C_{3v} -Symmetrie gering. Die As-As-Abstände im As_3 -Ring sind nahezu gleich (Tab. 12). Für die im Vergleich mit den sehr ähnlich gebauten As_4S_3 -Molekülen der beiden Modifikationen des Dimorphits, deren Bindungswinkel (um 101°)⁸⁷ dem Tetraederwinkel gleichkommen, beobachtete Verengung dürften geometrische Gründe maßgebend sein. Die Basisfläche der trigonalen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Pyramide hat nahezu die

⁸⁶ G. Sheldrick, University Chemical Laboratory, Cambridge UK (1976); Version Cyber 172: G. Zoubek, Erlangen.

⁸⁷ H. J. Whitfield, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1737; J. Chem. Soc. (A) 1970, 1800.

gleiche Kantenlänge wie das dazu fast parallele As_3 -Dreieck, während die der AsS_3 -Pyramide im As_4S_3 wesentlich größer ist (ca. 340 pm). Zum Vergleich kann auch die kürzlich bestimmte ⁸⁸ Struktur des Cluster-Anions As_7^{3-} herangezogen werden.

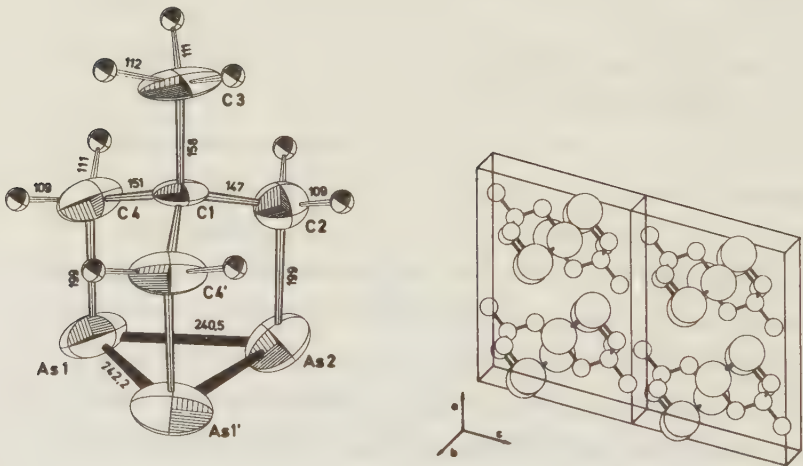


Abb. 10: ORTEP - Zeichnung ⁸⁹ von 7 und Packung in der Elementarzelle. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

⁸⁸ W. Schmettow u. H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* 89, 895 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 857 (1977).

⁸⁹ C. K. Johnson, Oakridge National Laboratory, Oakridge Tenn. 1965, Upd. 1971.

Tab. 12. Die wichtigsten innermolekularen Abstände und Winkel von 7 (Atombezeichnungen beziehen sich auf Abb. 10)

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel (°)
As1-As1'	242.2(5) ^{b)}	As1-As1'-As2	59.7(2)
As1-As2 ^{a)}	240.5(5) ^{b)}	As1-As2-As1'	60.5(2)
As-C	199(2)	As1-As1'-C4'	90.2(6)
C1-C2 ^{a)}	147(2.5)	As2-As1-C4	90.7(6)
C1-C4	151(2.5)	As1-As2-C2	90.1(6)
C1-C3 ^{a)}	158(2.5)	Die Bindungswinkel an den C- Atomen weichen max. um 1° vom Tetraederwinkel ab.	

a) Durch die Atome C1, C2, C3 und As2 verläuft eine Spiegelebene. ^{b)} Vergleichbar den Werten von As₄ (244 pm ⁷⁴). Standardabweichungen (in Klammern) in Einheiten der letzten Dezimale.

Die kürzesten intermolekularen As-As-Abstände (388 pm) weichen nur wenig von der Summe der van-der-Waals-Radien ab, was auf sehr geringe Wechselwirkungen zwischen den Molekülen schließen läßt. In Übereinstimmung damit sind die Farbe und das thermische Verhalten der Kristalle.

Tab. 13. Lageparameter von 7

Atom	x/a	y/b	z/c
As1	0.0754(3)	0.1335(3)	0.3128(3)
As2	0.2294(4)	0	0.5194(4)
C1	0.2714(23)	0	0.1953(29)
C2	0.3449(24)	0	0.3699(32)
H3	0.4041(58)	-0.0980(55)	0.3933(70)
C3	0.3614(29)	0	0.0755(36)
C4	0.1883(18)	0.1343(22)	0.1609(24)
H1	0.2484(59)	0.2313(56)	0.1833(70)
H2	0.1232(61)	0.1284(70)	0.0351(56)
H4	0.3102(69)	0	-0.0593(52)
H5	0.4133(66)	0.1041(65)	0.0711(73)

Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale.

Tab. 14. Isotrope und anisotrope Temperaturfaktoren von $\underline{Z}$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
As1	0.0825(17)	0.0716(17)	0.0837(17)	0.0117(15)	0.0546(14)	0.0307(15)
As2	0.0930(26)	0.0807(25)	0.0377(16)	0	0.0300(16)	0
C1	0.0439(66)	0.0275(67)	0.0476(67)	0	0.0327(60)	0
C2	0.0498(67)	0.0482(68)	0.0541(67)	0.	0.0200(63)	0
H3	0.0525(74)					
C3	0.0929(71)	0.0625(73)	0.0800(70)	0	0.0808(62)	0
C4	0.0724(63)	0.0399(61)	0.0704(62)	0.0111(60)	0.0433(55)	0.0124(60)
H1	0.0449(74)					
H2	0.0449(74)					
H4	0.0521(75)					
H5	0.0521(77)					

Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale.

Tab. 15. Gemessene und berechnete Struktur faktoren für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (2)

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR *** ARSEN - DREIRING ***														PAGE	
M	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	PAGE
2	0	0	341	-382	8	6	0	102	91	-4	2	1	683	-373	1
4	0	0	64	37	1	7	0	639	570	-2	2	1	537	474	2
6	0	0	1189	-1353	3	7	0	88	-84	3	5	1	713	710	3
8	0	0	401	-391	5	7	0	292	-231	0	2	1	759	-978	4
12	0	0	142	138	7	7	0	453	-417	2	2	1	1194	1323	5
5	1	0	87	52	0	6	0	901	860	6	2	1	612	-113	6
5	1	0	123	-141	4	6	0	96	68	-10	6	1	118	-129	7
7	1	0	885	-909	6	8	0	340	-288	6	2	1	214	-223	8
0	2	0	1513	1466	1	9	0	89	96	-11	3	1	302	274	9
0	2	0	1123	-1168	3	9	0	105	100	-9	3	1	212	213	10
4	2	0	1073	-702	-2	10	1	154	-126	-7	3	1	229	217	11
6	2	0	100	-137	-12	0	1	124	-123	-5	3	1	1283	-1316	12
0	2	0	100	133	-10	0	1	124	-123	-3	3	1	780	-350	13
10	2	0	1624	-1476	-8	0	1	1293	1270	1	3	1	968	925	14
3	3	0	789	69	-6	0	1	1078	1009	3	3	1	1238	1341	15
5	3	0	789	81	-2	0	1	2166	2041	-3	7	1	87	-100	16
7	3	0	286	317	2	6	1	1274	-1688	-10	4	1	479	-454	17
11	3	0	208	-178	6	0	1	1274	-1688	-9	4	1	302	296	18
2	4	0	750	-694	10	0	1	291	271	-6	4	1	1165	-1276	19
2	4	0	1687	-1570	10	0	1	352	329	-2	4	1	1165	-1276	20
4	4	0	794	780	-11	1	1	100	-84	-2	4	1	223	-246	21
6	4	0	407	453	-9	1	1	493	-871	0	4	1	2037	2030	22
8	4	0	537	595	-7	1	1	612	600	4	4	1	146	155	23
10	4	0	81	-70	-5	1	1	470	461	4	4	1	212	222	24
1	5	0	666	-600	-3	1	1	1584	1457	6	4	1	364	-372	25
3	5	0	216	-206	-1	1	1	664	486	8	4	1	197	-154	26
5	5	0	269	251	3	1	1	697	-871	10	4	1	97	-48	27
7	5	0	104	103	5	1	1	439	-518	-5	4	1	102	-106	28
9	5	0	292	304	7	1	1	401	442	-7	5	1	666	-735	29
0	6	0	1052	935	11	1	1	233	180	2	10	1	270	234	30
2	6	0	497	-455	-4	2	1	104	68	-10	0	2	290	258	31
6	6	0	373	-336	-6	2	1	299	317	-8	0	2	1101	1077	32

Tab. 15. Fortsetzung

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURAL FACTORS FOR																																*** ARSEN - DREIRING ***												PAGE 2	
M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC											
3	3	2	697	-748	-5	7	2	222	-643	5	1	3	411	409	-7	5	3	533	581	-2	0	4	530	519	0	0	4	437	491	0	0	4	437	491											
3	3	2	463	-455	-1	7	2	304	-806	5	1	3	173	-199	-7	5	3	361	387	2	0	4	1220	-1248	0	0	4	1220	-1248	0	0	4	1220	-1248											
3	3	2	282	-257	-1	7	2	367	-372	7	1	3	218	-146	-1	5	3	470	-526	4	0	4	168	-112	0	0	4	168	-112	0	0	4	168	-112											
3	3	2	225	191	1	7	2	243	-245	9	1	3	176	-141	1	5	3	273	-299	4	0	4	408	-390	0	0	4	408	-390	0	0	4	408	-390											
3	3	2	303	-303	3	7	2	393	334	-10	2	3	161	-149	3	5	3	333	-314	6	0	4	288	-282	0	0	4	288	-282	0	0	4	288	-282											
3	3	2	577	-559	5	7	2	362	341	-8	2	3	239	-235	7	5	3	143	105	8	0	4	448	-404	0	0	4	448	-404	0	0	4	448	-404											
3	3	2	643	-558	-8	8	2	304	300	-4	2	3	434	559	-10	6	3	177	171	-11	1	4	133	-117	0	0	4	133	-117	0	0	4	133	-117											
3	3	2	1114	1020	-8	8	2	158	-195	-4	2	3	638	-330	-2	6	3	303	333	-7	1	4	497	-452	0	0	4	497	-452	0	0	4	497	-452											
3	3	2	550	634	-2	6	2	483	-406	-2	2	3	529	521	-2	6	3	147	-142	-5	1	4	1154	1038	0	0	4	1154	1038	0	0	4	1154	1038											
3	3	2	1462	1577	0	8	2	116	-140	0	2	3	706	750	2	6	3	437	455	-3	1	4	504	527	0	0	4	504	527	0	0	4	504	527											
3	3	2	590	-618	7	8	2	153	-151	2	2	3	333	337	4	6	3	466	-420	-1	1	4	576	-575	0	0	4	576	-575	0	0	4	576	-575											
3	3	2	220	-220	-3	9	2	184	-206	8	2	3	103	-85	-5	7	3	648	-755	3	1	4	162	-166	0	0	4	162	-166	0	0	4	162	-166											
3	3	2	105	-81	1	9	2	138	-129	-11	3	3	195	-191	-3	7	3	118	147	3	1	4	152	-166	0	0	4	152	-166	0	0	4	152	-166											
3	3	2	524	-518	0	10	2	169	138	-7	3	3	234	-194	-1	7	3	137	193	-1	2	4	163	-155	0	0	4	163	-155	0	0	4	163	-155											
3	3	2	635	606	-12	0	3	395	361	-7	3	3	581	519	3	7	3	469	439	-12	2	4	163	-155	0	0	4	163	-155	0	0	4	163	-155											
3	3	2	194	179	-8	0	3	170	168	-5	3	3	581	519	3	7	3	469	439	-12	2	4	163	-155	0	0	4	163	-155	0	0	4	163	-155											
3	3	2	630	611	-5	0	3	555	-950	-3	3	3	674	621	5	7	3	202	-165	-4	2	4	330	316	0	0	4	330	316	0	0	4	330	316											
3	3	2	170	222	-5	0	3	1043	-949	-1	3	3	1030	-1084	7	7	3	193	-136	-2	2	4	741	-724	0	0	4	741	-724	0	0	4	741	-724											
3	3	2	150	-141	-4	0	3	2080	-1910	1	3	3	754	-312	3	7	3	306	-364	0	2	4	586	616	0	0	4	586	616	0	0	4	586	616											
3	3	2	206	-198	-2	0	3	1478	1377	3	3	3	306	-312	-2	8	3	306	-364	2	2	4	396	-414	0	0	4	396	-414	0	0	4	396	-414											
3	3	2	294	-273	0	0	3	430	456	7	3	3	308	289	-2	8	3	273	207	2	2	4	515	502	0	0	4	515	502	0	0	4	515	502											
3	3	2	116	-99	2	0	3	1010	2211	7	3	3	142	-124	2	8	3	87	74	4	2	4	380	-340	0	0	4	380	-340	0	0	4	380	-340											
3	3	2	255	243	4	0	3	569	-553	-10	4	3	182	166	2	8	3	502	487	6	2	4	106	82	0	0	4	106	82	0	0	4	106	82											
3	3	2	204	202	6	0	3	121	-115	-8	4	3	182	166	-5	9	3	120	-79	-11	3	4	166	187	0	0	4	166	187	0	0	4	166	187											
3	3	2	166	163	8	0	3	121	-115	-8	4	3	182	166	-5	9	3	120	-79	-11	3	4	166	187	0	0	4	166	187	0	0	4	166	187											
3	3	2	515	-534	-11	1	3	201	-256	-2	4	3	951	337	-3	9	3	148	157	-9	3	4	706	681	0	0	4	706	681	0	0	4	706	681											
3	3	2	204	202	-1	1	3	201	-256	-2	4	3	951	337	-3	9	3	148	157	-9	3	4	706	681	0	0	4	706	681	0	0	4	706	681											
3	3	2	150	-140	-7	1	3	207	-227	0	4	3	1292	-1474	-12	0	4	273	-295	-1	3	4	1607	-1563	0	0	4	1607	-1563	0	0	4	1607	-1563											
3	3	2	510	453	-3	1	3	1171	-1713	2	4	3	208	-213	-10	0	4	493	-505	-1	3	4	142	113	0	0	4	142	113	0	0	4	142	113											
3	3	2	111	-97	-3	1	3	1171	-1713	2	4	3	208	-213	-10	0	4	493	-505	-1	3	4	142	113	0	0	4	142	113	0	0	4	142	113											
3	3	2	312	-312	-2	1	3	145	987	8	4	3	568	507	-6	0	4	142	133	3	3	4	479	443	0	0	4	479	443	0	0	4	479	443											
3	3	2	230	225	-1	1	3	145	987	8	4	3	568	507	-6	0	4	142	133	3	3	4	479	443	0	0	4	479	443	0	0	4	479	443											

Tab. 15. Fortsetzung

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR												*** ARSEN - ORDINIS ***				PAGE 3				
H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	
-10	7	3	4	167	-138	-4	0	4	375	454	-3	3	5	581	-595	-6	0	6	821	-843
-9	4	4	515	529	-2	0	4	127	118	-3	3	5	203	-207	-2	0	6	497	-869	
-8	4	4	363	245	-2	0	4	115	112	-9	1	5	590	-330	-4	0	6	652	-848	
-7	4	4	311	278	2	0	4	406	-212	-9	1	5	941	914	0	0	6	981	931	
-6	4	4	737	716	4	4	4	87	-61	-1	1	5	349	342	2	0	6	108	52	
-5	4	4	1103	1210	-1	4	4	121	104	4	0	6	497	477	4	0	6	448	354	
-4	4	4	448	445	-12	0	5	158	-150	3	2	2	168	-153	4	0	6	243	-190	
-3	4	4	119	30	-10	0	5	163	188	3	2	2	377	-346	-11	1	6	131	143	
-2	4	4	665	749	-8	0	5	831	664	-10	4	5	539	-546	3	1	6	348	376	
-1	4	4	144	149	-3	0	5	207	-238	7	3	2	577	-312	-7	1	6	719	-727	
0	4	4	113	15	-2	0	5	759	-714	-8	4	5	153	-161	-7	1	6	1003	-979	
1	4	4	276	252	2	0	5	1323	-1213	-8	4	5	484	-472	-5	1	6	403	-415	
2	4	4	130	-129	2	0	5	263	213	-2	4	5	468	374	-1	1	6	723	714	
3	4	4	701	-749	0	0	5	104	-74	-2	4	5	259	255	-7	1	6	318	271	
4	4	4	119	71	0	0	5	244	620	2	4	5	475	329	-8	2	6	91	-54	
5	4	4	153	136	-11	1	1	134	166	4	4	5	371	-325	-4	2	6	142	-161	
6	4	4	291	200	-11	1	1	154	156	6	4	5	94	-55	-4	2	6	389	381	
7	4	4	67	12	-3	1	1	1001	1041	-3	5	5	427	-644	-2	2	6	292	-384	
8	4	4	267	-278	-3	1	1	342	-319	-3	5	5	413	-833	-10	0	7	440	-518	
9	4	4	174	170	-1	1	1	646	637	-3	5	5	514	529	-6	0	7	437	-507	
10	4	4	370	386	-1	1	1	1300	-1243	1	5	5	350	352	-5	0	7	400	424	
11	4	4	105	-107	1	1	1	75	-75	5	5	5	87	-86	-2	0	7	374	859	
12	4	4	414	435	1	1	1	158	124	-9	5	5	246	227	-1	3	6	233	-437	
13	4	4	154	146	7	1	1	194	175	0	5	5	264	-253	1	3	6	692	-647	
14	4	4	97	-66	4	2	5	283	-261	2	5	5	237	223	-10	4	6	247	-274	
15	4	4	250	-230	-2	2	5	497	494	-7	7	5	439	495	-4	4	6	112	98	
16	4	4	397	303	0	2	5	385	-312	-1	7	5	497	-513	-6	4	6	467	472	
17	4	4	231	259	2	2	5	342	329	-0	8	5	163	163	-4	4	6	759	786	
18	4	4	237	-202	0	2	5	376	-337	-2	0	5	177	-179	-2	4	6	144	-143	
19	4	4	316	-374	4	2	5	163	142	0	5	5	285	-274	-2	4	6	134	-84	
20	4	4	11	-69	-11	3	5	235	250	-10	0	6	493	526	2	4	6	541	-503	
21	4	4	158	171	3	3	5	105	25	-8	0	6	101	-278	5	4	6	140	-42	
22	4	4	66	-65	-8	4	7	140	472	0	6	7	168	-130	1	1	8	335	-333	
23	4	4	198	203	-4	4	7	129	-121	-3	7	7	283	256	3	1	8	111	493	
24	4	4	364	-308	-0	4	7	340	-354	-8	0	8	535	604	-6	0	8	131	-146	
25	4	4	130	296	-2	4	7	195	-195	-2	0	8	260	-261	-7	3	8	157	-168	
26	4	4	175	-149	0	4	7	346	-335	-2	0	8	139	-108	-7	3	8	137	614	
27	4	4	214	250	2	4	7	354	318	2	0	8	161	312	-3	3	8	122	110	
28	4	4	510	562	-7	5	7	209	236	-3	1	8	103	79	-5	1	9	261	-264	
29	4	4	460	-488	-1	5	7	300	-310	-7	1	8	546	606	-5	4	9	433	305	
30	4	4	100	-98	-1	5	7	315	-329	-3	1	8	420	-435	-2	4	9	104	304	
31	4	4	573	-553	-3	1	8	145	102	-3	1	8	420	-435	-2	4	9	104	304	
32	4	4	302	280	-2	0	7	209	210	-1	1	8	136	130	0	4	9	316	301	

3. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ -Komplexe mit Metallocarbonylen der VI.

Nebengruppe

Während die bereits erwähnten Organocyclopolyarsane vom Typ $(\text{RAS})_n$ ($n = 4 - 6$) bei der Komplexbildung mit Metallocarbonylen meist chelatartig mehrzählig reagieren ^{65, 66} und verschiedentlich Ringöffnungs-, -abbau- und -erweiterungsreaktionen ^{65, 66, 76, 90 - 92} eingehen, wirkt $\underline{7}$ (Dreiring) gegenüber $\text{Cr}(\text{CO})_6$ nur als einzähniger Ligand ⁹³ (siehe S. 80). Jedoch konnten Komplexe von $\underline{7}$ bisher nur mit äußerst geringen Ausbeuten (maximal 10%) erhalten werden. Nunmehr ist es mir gelungen, eine Synthesemethode zu entwickeln ⁹⁴, welche es erlaubt, $\underline{8}$ a $(\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3)$ und ähnliche Derivate ⁹⁵ in guten Ausbeuten (40 - 80%) darzustellen. Dabei interessierten insbesondere weitere Koordinationsmöglichkeiten von $\underline{7}$, denn auf Grund des PE-Spektrums und theoretischer Berechnungen ⁹⁶ ist für $\underline{7}$, im Gegensatz zu den substituentenfrei-

⁹⁰ P. S. Elmes, B. M. Gatehouse, D. J. Lloyd u. B. O. West,
Chem. Commun. 1974, 953.

⁹¹ P. S. Elmes u. B. O. West, J. Organomet. Chem. 32,
365 (1971).

⁹² B. M. Gatehouse, Chem. Commun. 1969, 948.

⁹³ J. Ellermann u. H. Schössner, J. Organomet. Chem. 118
C 69 (1976).

⁹⁴ J. Ellermann, H. A. Lindner, H. Schössner, G. Thiele
u. G. Zoubek, Z. Naturforsch. 33b, 1386 (1978).

⁹⁵ J. Ellermann, H. A. Lindner u. H. Gäbelein, J. Organomet. Chem. (1978) im Druck.

⁹⁶ P. Hofmann u. J. Ellermann, unveröffentlichte Ergebnisse.

an As_3 -Ringen ^{75, 97}, keine chelatisierende Wirkung gegenüber einem metallischen Zentrum zu erwarten.

Mit der verbesserten Darstellungsmethode wurde die Voraussetzung geschaffen, Kristalle von 8 a in größerem Maßstab zu züchten und somit dessen Molekül- und Kristallstruktur aufzuklären.

Für 8 a standen bisher die Strukturvorschläge A und B zur Diskussion ⁹³. MO-Berechnungen von P. Hofmann ⁹⁶ ließen für 7 eine 1- η -Koordination gemäß A erwarten.

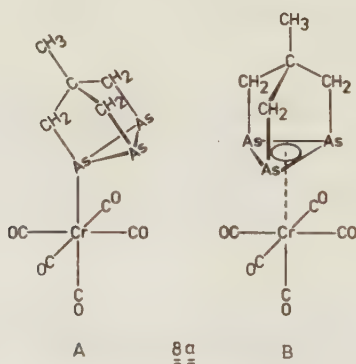
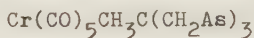


Abb. 11: Mögliche Strukturen von

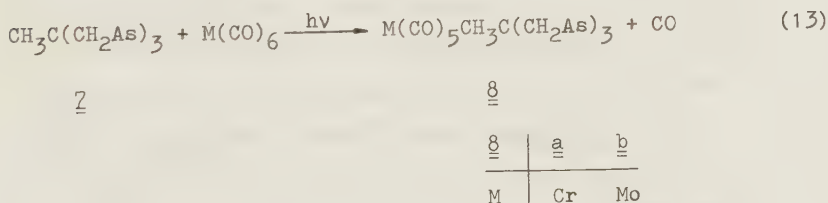


⁹⁷ M. D. Vaira, S. Midollini, L. Sacconi u. F. Zanobini,
Angew. Chem. 90, 720 (1978).

3.1. Präparative Ergebnisse

3.1.1. Metallpentacarbonyl-Komplexe 94, 95

Bestrahlt man äquimolare Lösungen von 7 und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF bzw. 7 und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Aceton mehrere Stunden mit UV-Licht, so erhält man entsprechend Gl. (13) die dunkelgelben Komplexe 8 a ($\text{M} = \text{Cr}$) bzw. 8 b ($\text{M} = \text{Mo}$) in guten Ausbeuten.



Nach Abzug des Lösungsmittels werden nichtumgesetztes Metallhexacarbonyl und 7 durch Sublimation abgetrennt. Die Substanzen werden durch Waschen mit Petrolether gereinigt. Auf diese Weise wird 8 a absolut rein erhalten. 8 b ist dagegen, wie die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, noch mit Spuren eines $\text{cis-Mo}(\text{CO})_4$ -Derivats (vermutlich $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$, $n \geq 2$), erkenntlich an der schwachen, aber scharfen $\nu(\text{CO}) A_1^2$ bei ca. 2025 cm^{-1} (Tab. 14), verunreinigt. Allerdings sind diese Verunreinigungen analytisch nicht feststellbar. Versuche, sie durch chromato-

graphische Verfahren oder Umkristallisationen zu entfernen, scheiterten. Zwar sind 8 a und b in THF, Aceton und CH_2Cl_2 löslich, jedoch ist 8 b in diesen Lösungsmitteln nur kurzzeitig haltbar. Bei länger dauernden Kristallisationsverfahren oder an Säulenfüllmaterialien tritt allgemein Zersetzung von 8 b unter Ausscheidung dunkelbrauner Flocken ein. Bemerkenswert ist auch, daß 8 b ($\text{M} = \text{Mo}$) im Gegensatz zu 8 a ($\text{M} = \text{Cr}$) nicht durch Bestrahlungsreaktion in THF in Reinsubstanz isoliert werden kann, da in diesem Lösungsmittel ebenfalls erhebliche Mengen an Zersetzungsprodukten entstehen. Letztere konnten wiederum, weder durch Umkristallisation noch durch Säulenchromatographie (neutrales Al_2O_3), von 8 b abgetrennt werden. Allgemein läßt sich feststellen, daß die Löslichkeiten in den verschiedenen Solventien vom Chrom-⁹⁴ zum Molybdän-Komplex ⁹⁵ deutlich abnehmen. Versuche, 8 b analog zu $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PR}_3$ in Diglyme ⁹⁸ darzustellen, schlugen ebenfalls fehl, da bereits nach zehnminütigem Erhitzen der Reaktionsmischung aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$, Diglyme und 7 totale Zersetzung des $\text{Mo}(\text{CO})_6$ eintrat.

Der monomere Bau von 8 a und b folgt aus den Massenspektren (Vergl. ⁹³ und Tab. 23).

3.1.2. Metalltetracarbonyl-Komplexe ⁹⁵

Bestrahlt man eine Lösung von 7 und $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; Molverhältnis 2:1) in Petrolether mehrere Stunden mit UV-Licht, so erhält man unter CO-Eliminierung braune Kom-

⁹⁸ D. J. Darensbourg u. M. A. Murphy, J. Am. Chem. Soc. 100, 463 (1978).

plexe der Zusammensetzungen $M(CO)_4[CH_3C(CH_2As)_3]_2$ (9 a:
 $M = Cr$, 9 b: $M = W$) und $[Mo(CO)_4CH_3C(CH_2As)_3]_n$ ($n \geq 2$; 10).
 Auffallend ist nicht nur die Tatsache, daß 10 eine 1:1-
 Zusammensetzung besitzt, sondern auch, daß es gegenüber den
 beiden anderen Produkten in sehr guter Ausbeute zugänglich
 ist. Alle Komplexe fallen mikrokristallin an und sind, mit
 Ausnahme von Methylenchlorid, in den gebräuchlichsten orga-
 nischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Auch in Methylen-
 chlorid ist die Löslichkeit nur mäßig und nimmt von 9 a zu
9 b und 10 stark ab. Weiterhin scheint in der "Lösung" von
10 ein Abbau des Komplexes, u. a. zu einem trans- $Mo(CO)_4$ -
 Derivat (Tab. 22), stattzufinden. Dementsprechend konnten
 die Komplexe nicht durch Umkristallisation gereinigt werden
 und waren meist, wie die schwingungsspektroskopischen Un-
 tersuchungen ergaben (Tab. 22), mit Spuren der jeweiligen
 $M(CO)_5$ -Derivate verunreinigt (erkenntlich an der $\nu(CO) A_1^2$
 bei ca. 2075 cm^{-1}). Allerdings erwiesen sich diese Verun-
 reinigungen als so gering, daß sie analytisch nicht ins Ge-
 wicht fielen. Die Löslichkeiten der Verbindungen 9 a, b
 und 10 in CH_2Cl_2 waren für osmometrische Molmassenbestim-
 mungen nicht ausreichend. Desgleichen konnten auch für Ra-
 man-spektroskopische Untersuchungen keine genügend kon-
 zentrierten Lösungen erhalten werden. Lediglich IR-Lösungs-
 spektren waren für 9 a, b und 10 zugänglich. Dabei ließ
 die Qualität der Spektren bei der Molybdänverbindung 10
 sehr zu wünschen übrig (Tab. 22). Für die Aufnahme von
 Massenspektren zeigten die Verbindungen eine zu geringe
 Flüchtigkeit. Sie konnten daher nicht ohne Zersetzung ver-
 dampft werden. Eine massenspektroskopische Molmassenbe-

stimmung war somit auch nicht möglich. Zur strukturellen Charakterisierung der Metalltetracarbonyl-Derivate 9 a, b und 10 konnten daher nur die Festkörper-IR-, -FIR- und -Raman-Spektren sowie teilweise die Lösungs-IR-Spektren herangezogen werden.

3.2. Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ ⁹⁴

Röntgenstrukturuntersuchungen wurden meines Wissens bisher nur an Komplexen mit geöffneten und abgebauten Cyclopolyarsanringen durchgeführt ^{76, 92}. Im folgenden wird nun erstmals die Molekül- und Kristallstruktur eines Komplexes mitgeteilt, bei dem der Polyarsan-Ring intakt ist.

Bewahrt man 10^{-3} molare Lösungen von 8 a in Petrolether längere Zeit (ca. 3 Monate) bei -30°C auf, so erhält man orange-gelbe, kristalline Proben von 8 a. Zur Züchtung größerer, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden diese Lösungen anschließend 1 Woche bei ca. 0°C aufbewahrt, wobei ein Wachstum der größeren Kristalle zu Lasten der kleineren stattfindet. Die kalte Mutterlauge wird abdekantiert; sodann werden die Kristalle mit ca. 2 ml Petrolether bei Raumtemperatur sehr schnell gewaschen.

Zur Strukturbestimmung wurde das Bruchstück eines monoklinen Prismas in Form eines gleichseitigen dreieckigen Plättchens (Kantenlänge 0,3 mm; Höhe 0,08 mm; $0,6 \leq \mu \cdot d \leq 2,2$) unter N_2 in einer Glaskapillare auf Vaselinefilm fixiert und bei 25°C im Bereich $3^\circ \leq \vartheta \leq 15^\circ$ mit Mo-K_α -Strahlung am Einkristalldiffraktometer (Phillips, PW 1100) vermessen. Aus

3329 Meßwerten in der halben Reflexionskugel ergaben sich 1349 unabhängige Daten, davon 294 mit $I < 3\sigma$. Zur Entwicklung des Strukturmodells mit direkten Methoden und zur Verfeinerung der Parameter wurde das Programmsystem SHELX⁸⁶ verwendet. Nach der anisotropen Verfeinerung der Schweratome ($R = 3,72\%$) waren der abschließenden Differenzen-Fouriersynthese die Positionen der H-Atome der im Käfigsystem fixierten CH_2 -Gruppen zu entnehmen, während die der frei drehbaren Methylgruppe nicht zu lokalisieren waren. Nach Einführung und isotroper Verfeinerung der 6 H-Atome wurde ein R-Wert von 3,26 % berechnet. Die Ortskoordinaten und thermischen Parameter sind in den Tabellen 17 und 18 zusammengestellt.

In der asymmetrischen Einheit der monoklinen Elementarzelle von $\underline{8 \text{ \AA}}$ (Tab. 16) ist ein Molekül des Komplexes 4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2.6}]heptan-pentacarbonyl-chrom(0) enthalten. Die Konformation des Moleküls und die wichtigsten Abstände sind der Abb. 12 zu entnehmen.

Tab. 16. Kristalldaten von 4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo-[2.2.1.0^{2.6}]heptan-pentacarbonyl-chrom(0) ($\underline{8 \text{ \AA}}$)

$a = 2377.9 \text{ (8) pm}$	$V = 1496 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$b = 624.3 \text{ (4) pm}$	$Z = 4$
$c = 1010.2 \text{ (4) pm}$	$d_{\text{Rö}} = 2.16 \text{ gcm}^{-3}$
$\beta = 93.67 \text{ (5) }^\circ$	$d_{\text{pykn}} = 2.21 \text{ gcm}^{-3}$
Raumgruppe $P 2_1/n - C_{2h}^5$ (Nr. 14 der Int. Tab.)	

Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale in Klammern.

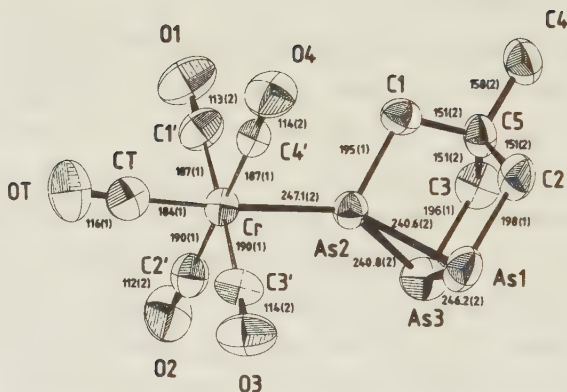


Abb. 12: ORTEP-Zeichnung des Moleküls $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (8 a)

Die Strukturbestimmung bewies die Annahme, daß bei der Komplexbildung von 7 das Organocyclotriarsan nur mit einem Arsendonator gemäß 8 a koordiniert. Obwohl das Molekül 8 a in der Kristallstruktur asymmetrisch ist, zeigt ein Vergleich der Abstände und Winkel (Abb. 12 und Tab. 19), daß die Abweichungen von der erwarteten C_3 -Molekülsymmetrie gering sind. Prinzipiell sind für das Molekül 8 a zwei Konformere möglich, je nachdem ob die Spiegelebene eine vertikale oder diagonale Ebene des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmentes bildet. Im Kristall wird die diagonale Anordnung nahezu erreicht.

Ein Vergleich der Bindungsverhältnisse im freien ⁷³ und

Tab. 17. Ortskoordinaten der Schweratome in der Kristallstruktur von 8 a

Atom	x	y	z
Cr	0.1185(1)	0.0166(3)	0.7351(2)
As1	0.1948(1)	0.4662(2)	0.4387(1)
As2	0.1418(0)	0.1715(2)	0.5202(1)
As3	0.2131(1)	0.0967(2)	0.3680(1)
CT	0.0978(5)	-0.1116(15)	0.8884(11)
OT	0.0835(4)	-0.1983(12)	0.9819(8)
C1'	0.0855(4)	-0.2125(15)	0.6396(9)
O1	0.0633(4)	-0.3491(12)	0.5839(8)
C2'	0.1883(5)	-0.1314(14)	0.7544(10)
O2	0.2293(3)	-0.2208(12)	0.7707(9)
C3'	0.1511(5)	0.2532(15)	0.8304(10)
O3	0.1682(4)	0.3964(12)	0.8906(8)
C4'	0.0500(5)	0.1637(15)	0.7226(11)
O4	0.0071(4)	0.2452(13)	0.7168(9)
C1	0.0826(4)	0.1995(15)	0.3785(10)
C2	0.1362(5)	0.4979(14)	0.2914(10)
C3	0.1556(5)	0.1275(15)	0.2216(10)
C4	0.0632(5)	0.3079(16)	0.1403(10)
C5	0.1100(4)	0.2825(15)	0.2573(9)

Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale
in Klammern

Tab. 18. Anisotrope Temperaturfaktoren von $\underline{\underline{g}}$ a

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr	0.0486(10)	0.0370(10)	0.0432(9)	0.0001(8)	0.0063(8)	0.0003(9)
As1	0.0637(8)	0.0588(9)	0.0764(8)	0.0074(7)	0.0013(7)	-0.0196(7)
As2	0.0465(6)	0.0453(7)	0.0442(6)	0.0042(6)	0.0059(5)	-0.0001(6)
As3	0.0581(8)	0.0787(9)	0.0651(8)	0.0091(7)	0.0160(6)	0.0262(7)
CT	0.0642(23)	0.0414(23)	0.0675(23)	0.0016(23)	0.0102(23)	-0.0211(23)
OT	0.1262(23)	0.0649(22)	0.0689(22)	0.0178(22)	0.0236(22)	-0.0170(22)
C1'	0.0472(23)	0.0618(23)	0.0442(23)	-0.0050(23)	0.0092(22)	0.0033(23)
O1	0.0835(22)	0.0602(22)	0.0966(23)	-0.0272(22)	0.0064(22)	-0.0133(22)
C2'	0.0529(23)	0.0346(23)	0.0719(23)	0.0044(23)	-0.0138(23)	-0.0057(23)
O2	0.0633(22)	0.0620(22)	0.1200(23)	0.0074(22)	-0.0168(22)	0.0157(22)

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 18. Fortsetzung

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C3'	0.0638(23)	0.0499(23)	0.0533(23)	0.0039(23)	0.0097(23)	0.0050(23)
O3	0.1175(23)	0.0622(22)	0.0811(22)	-0.0235(22)	0.0202(22)	-0.0308(22)
C4'	0.0530(23)	0.0530(23)	0.0778(23)	0.0062(23)	0.0138(23)	0.0021(23)
O4	0.0667(22)	0.0636(22)	0.1352(23)	-0.0024(22)	0.0205(22)	0.0081(22)
C1	0.0447(22)	0.0526(23)	0.0564(23)	0.0068(23)	-0.0009(22)	-0.0093(22)
C2	0.0690(23)	0.0250(22)	0.0734(23)	0.0181(22)	0.0095(22)	0.0042(22)
C3	0.0673(23)	0.0617(23)	0.0549(23)	0.0073(23)	0.0136(22)	0.0244(23)
C4	0.0745(23)	0.0765(23)	0.0481(23)	0.0086(23)	0.0025(23)	0.0083(23)
C5	0.0601(23)	0.0537(23)	0.0389(22)	0.0115(22)	0.0077(22)	0.0077(23)

Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale in Klammern.

im komplexierten Liganden zeigt, daß bei der Koordination von 7 die Bindungen im Käfigsystem nahezu unbeeinflußt bleiben. Lediglich der As-As-Abstand trans-ständig zum koordinierten As wird geringfügig aufgeweitet (4 pm).

Die Abstände im $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment entsprechen den Erwartungen.

Für die Diskussion der Cr-As-Bindung können die Vergleichswerte herangezogen werden, die in der letzten Zeit^{77, 99, 100} bei Röntgenstrukturanalysen an Chromcarbonylkomplexen mit As-Donatoren ermittelt wurden. Der für 8 a beobachtete Abstand $d(\text{Cr-As}) = 247,1 (2) \text{ pm}$ liegt etwa in der Mitte des Bereichs von 238 bis 265 pm, wobei im Falle der kurzen Abstände von den Autoren¹⁰⁰ bereits Mehrfachbindungsanteile postuliert wurden.

In der Kristallstruktur bilden die Moleküle eine hexagonal dichteste Packung, wobei die Schichten der Packung auf den Gleitspiegelebenen bei $y = 1/4$ und $y = 3/4$ angeordnet sind. Die durch die Cr-As-Bindung festgelegte Hauptachse des Moleküls verläuft parallel zur (100)-Ebene und ist weitgehend in c-Richtung orientiert. Da die Kippung gegenüber (010) nur 24° beträgt, besitzen die Moleküle innerhalb einer Schicht

⁹⁹ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 105, 1486 (1972).

¹⁰⁰ G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili u. H. G. Schmid, Angew. Chem. 87, 455 (1975).

der dichtesten Packung nahezu die gleiche Orientierung; in der folgenden Schicht sind sie in c-Richtung gegensinnig angeordnet.

Tab. 19. Ausgewählte Winkel innerhalb eines Moleküls von 8 a

Winkel	[°]	Winkel	[°]
As3-As1-As2	59,3 (1)	As2-Cr1-OT	176,0 (3)
As3-As2-As1	61,5 (1)	As2-Cr1-C1'	87,5 (3)
As2-As3-As1	59,2 (1)	As2-Cr1-C2'	92,1 (3)
As2-As1-C2	88,5 (3)	As2-Cr1-C3'	91,9 (3)
As3-As1-C2	90,3 (3)	As2-Cr1-C4'	89,5 (3)
As1-As2-C1	92,8 (3)	C1'-Cr1-OT	88,6 (4)
As3-As2-C1	93,0 (3)	C2'-Cr1-OT	88,9 (5)
As1-As3-C3	89,9 (3)	C2'-Cr1-C1'	91,0 (4)
As2-As3-C3	88,7 (3)	C3'-Cr1-OT	92,0 (4)
As2-C1-C5	107,3 (7)	C3'-Cr1-C1'	178,9 (4)
As1-C2-C5	110,0 (6)	C3'-Cr1-C2'	90,0 (4)
As3-C3-C5	111,1 (6)	C4'-Cr1-OT	89,5 (5)
C2-C5-C1	108,2 (8)	C4'-Cr1-C1'	90,3 (4)
C3-C5-C1	109,0 (8)	C4'-Cr1-C2'	178,0 (5)
C3-C5-C2	109,4 (9)	C4'-Cr1-C3'	88,7 (5)
C4-C5-C1	108,7 (8)	OT-OT-Cr1	177,2 (9)
C4-C5-C2	110,0 (8)	O1-C1'-Cr1	177,0 (9)
C4-C5-C3	111,5 (8)	O2-C2'-Cr1	177,4 (10)
As1-As2-Cr1	138,7 (1)	O3-C3'-Cr1	176,5 (10)
As3-As2-Cr1	133,7 (1)	O4-C4'-Cr1	176,9 (9)
C1-As2-Cr1	119,3 (3)		

Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale in Klammern.

Tab. 20. Beobachtete und berechnete Struktur faktoren für $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (9 a)

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR CR-AS-3															PAGE 1	
H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC		
4	0	0	183	-189	7	2	0	23	21	10	1	1	95	38		
6	0	0	41	41	8	2	0	52	-48	11	1	1	34	33		
8	0	0	23	-20	9	2	0	31	-91	12	1	1	70	72		
10	0	0	73	75	10	2	0	117	119	13	1	1	72	-73		
12	0	0	125	-126	12	2	0	99	-100	14	1	1	119	-120		
14	0	0	120	118	13	2	0	106	107	15	1	1	67	68		
16	0	0	37	-36	14	2	0	57	-55	16	1	1	29	29		
18	0	0	33	31	15	2	0	70	-73	17	1	1	27	26		
20	1	0	90	91	16	2	0	23	52	18	1	1	13	16		
2	1	0	194	-181	17	2	0	59	-56	19	1	1	43	-42		
3	1	0	58	-57	18	2	0	60	-58	20	1	1	48	-47		
4	1	0	121	124	19	3	0	116	117	21	1	1	30	30		
5	1	0	102	-103	20	3	0	109	106	22	1	1	41	-42		
6	1	0	22	25	21	3	0	86	-85	23	1	1	84	85		
7	1	0	38	38	22	3	0	38	38	24	1	1	76	-75		
8	1	0	75	-76	23	3	0	79	-94	25	1	1	42	-48		
9	1	0	118	123	24	3	0	28	26	26	1	1	46	-46		
10	1	0	78	-78	25	3	0	38	-39	27	1	1	188	186		
11	1	0	109	-112	26	3	0	21	21	28	1	1	23	24		
12	1	0	64	67	27	3	0	46	-45	29	1	1	70	-66		
13	1	0	36	35	28	3	0	30	31	30	1	1	24	-21		
14	1	0	25	25	29	3	0	36	-37	31	1	1	42	-40		
15	1	0	14	-10	30	3	0	22	-24	32	1	1	42	-42		
16	1	0	65	-66	31	3	0	22	-24	33	1	1	48	-47		
17	1	0	40	38	32	3	0	69	70	34	1	1	47	44		
18	1	0	33	32	33	3	0	26	27	35	1	1	63	-61		
19	1	0	42	-42	34	3	0	25	25	36	1	1	51	-48		
20	2	0	24	26	35	4	0	20	21	37	1	1	233	232		
1	2	0	90	-88	36	4	0	34	34	38	1	1	151	-147		
2	2	0	125	-118	37	4	0	18	19	39	1	1	146	-143		
3	2	0	14	-13	38	4	0	32	-31	40	1	1	130	-127		
4	2	0	12	-9	39	4	0	57	-58	41	1	1	34	-31		
5	2	0	32	30	40	4	0	45	42	42	1	1	22	20		
6	2	0	32	30	41	4	0	45	42	43	1	1	27	27		

Tab. 20. Fortsetzung

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR CR-AS-3														PAGE 2	
H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	
0	2	1	15	8	3	3	1	70	-69	-21	1	2	23	22	
1	2	1	43	-42	10	3	1	18	59	-20	1	2	18	-83	
2	2	1	85	-90	11	3	1	58	59	-19	1	2	23	14	
3	2	1	88	90	13	3	1	41	-40	-15	1	2	34	23	
4	2	1	69	-71	14	3	1	20	23	-16	1	2	50	-48	
5	2	1	81	79	17	3	1	31	30	-14	1	2	27	26	
6	2	1	81	-17	18	3	1	32	-33	-13	1	2	40	-41	
7	2	1	30	-30	19	3	1	54	-53	-11	1	2	26	25	
8	2	1	33	32	-16	4	1	59	-41	-10	1	2	16	18	
9	2	1	68	-68	-13	4	1	60	58	-9	1	2	64	-67	
10	3	1	38	-44	-11	4	1	86	-86	-11	1	2	73	72	
11	3	1	73	70	-8	4	1	38	41	-9	1	2	140	140	
12	3	1	32	33	-7	4	1	26	52	-8	1	2	81	-82	
13	3	1	51	-51	-6	4	1	16	-25	-7	1	2	90	-88	
14	3	1	58	-80	-5	4	1	37	-36	-6	1	2	56	-55	
15	3	1	49	-48	-4	4	1	70	-73	-5	1	2	218	215	
16	3	1	34	33	-2	4	1	28	-29	-4	1	2	36	33	
17	3	1	106	107	6	4	1	16	12	0	1	2	101	-39	
18	3	1	23	-19	7	4	1	33	-32	-3	1	2	32	-32	
19	3	1	108	-107	5	4	1	36	-36	3	1	2	48	-50	
20	3	1	23	19	8	4	1	41	39	4	1	2	25	23	
21	3	1	65	82	-2	4	1	17	-16	5	1	2	76	75	
22	3	1	136	-136	9	4	1	28	-27	8	1	2	94	94	
23	3	1	83	-80	11	4	1	33	32	10	1	2	101	98	
24	3	1	134	131	12	4	1	21	21	12	1	2	61	-58	
25	3	1	58	57	13	4	1	24	-24	13	1	2	120	-119	
26	3	1	21	-20	14	4	1	24	-24	14	1	2	47	45	
27	3	1	35	-32	16	4	1	36	66	15	1	2	52	53	
28	3	1	76	-73	-11	5	1	36	66	16	1	2	59	-59	
29	3	1	69	-67	-9	5	1	17	-18	17	1	2	37	30	
30	3	1	45	44	-8	5	1	43	-50	18	1	2	33	33	
31	3	1	51	51	-5	5	1	43	58	19	1	2	69	-69	
32	3	1	16	-16	-4	5	1	56	58	20	1	2	37	34	

Tab. 20. Fortsetzung

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR												 CR-AS-3												PAGE 3											
H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	
18	19	2	19	-17	-19	0	3	55	53	-19	0	3	60	53	-3	1	3	155	-149	1	2	3	92	-31	10	2	3	92	-31	10	2	3	92	-31	
19	38	2	38	-18	-17	0	3	18	36	-17	0	3	36	36	-2	1	3	17	-15	2	2	3	22	22	11	2	3	22	22	11	2	3	22	22	
-19	31	2	31	-118	-15	0	3	118	-70	-15	0	3	68	-70	0	1	3	107	-98	3	2	3	80	-80	13	2	3	80	-80	13	2	3	80	-80	
-17	22	2	22	20	-13	0	3	65	66	-11	0	3	64	-62	1	1	3	81	78	0	2	3	42	42	15	2	3	42	42	15	2	3	42	42	
-15	56	2	56	66	-7	0	3	189	186	-7	0	3	189	186	2	1	3	104	-103	2	2	3	75	-71	6	2	3	75	-71	6	2	3	75	-71	
-14	33	2	33	53	-5	0	3	14	-12	-5	0	3	72	68	4	1	3	37	36	5	2	3	55	54	7	2	3	55	54	7	2	3	55	54	
-13	20	2	20	-26	-3	0	3	26	-25	-3	0	3	14	-12	5	1	3	19	17	8	2	3	49	49	9	2	3	49	49	9	2	3	49	49	
-12	26	2	26	-86	-1	0	3	86	-87	-1	0	3	125	128	6	1	3	26	28	6	2	3	34	-35	10	2	3	34	-35	10	2	3	34	-35	
-11	55	2	55	47	1	0	3	47	-48	1	0	3	152	-151	7	1	3	92	90	7	2	3	73	-73	14	2	3	73	-73	14	2	3	73	-73	
-10	24	2	24	83	3	0	3	83	83	3	0	3	198	205	8	1	3	44	-42	8	2	3	23	-23	12	2	3	23	-23	12	2	3	23	-23	
-9	83	2	83	-21	5	0	3	20	57	5	0	3	57	-53	9	1	3	40	39	9	2	3	44	44	13	2	3	44	44	13	2	3	44	44	
-8	48	2	48	-58	-7	0	3	58	-57	-7	0	3	157	-153	10	1	3	13	14	10	2	3	35	35	15	2	3	35	35	15	2	3	35	35	
-7	50	2	50	-48	9	0	3	44	-44	9	0	3	182	183	11	1	3	75	-77	11	2	3	48	48	16	2	3	48	48	16	2	3	48	48	
-6	43	2	43	71	11	0	3	38	36	11	0	3	99	-103	12	1	3	16	-12	12	2	3	26	-26	17	2	3	26	-26	17	2	3	26	-26	
-5	70	2	70	71	13	0	3	29	36	13	0	3	20	20	16	1	3	41	40	16	2	3	22	22	18	2	3	22	22	18	2	3	22	22	
-4	106	2	106	27	21	0	3	29	27	21	0	3	68	-65	17	1	3	36	36	17	2	3	32	-32	19	2	3	32	-32	19	2	3	32	-32	
-3	105	2	105	-29	-21	1	3	23	19	-21	1	3	23	19	19	1	3	56	-55	19	2	3	32	-34	20	2	3	32	-34	20	2	3	32	-34	
-2	35	2	35	-32	-9	1	3	34	-32	-9	1	3	45	45	-9	1	3	47	-46	-9	1	3	33	-33	15	2	3	33	-33	15	2	3	33	-33	
-1	92	2	92	-30	-9	1	3	18	13	-9	1	3	24	27	-20	2	3	64	64	-20	2	3	19	20	12	2	3	19	20	12	2	3	19	20	
0	93	2	93	-33	-10	1	3	32	-30	-10	1	3	35	37	-10	2	3	52	-51	-10	2	3	53	-53	11	2	3	53	-53	11	2	3	53	-53	
1	134	2	134	-135	-8	1	3	29	-30	-8	1	3	36	-37	-15	2	3	26	-22	-15	2	3	26	-22	12	2	3	26	-22	12	2	3	26	-22	
2	90	2	90	-87	-17	1	3	42	-44	-17	1	3	34	-36	-19	2	3	15	-16	-19	2	3	65	-65	10	2	3	65	-65	10	2	3	65	-65	
3	130	2	130	129	-16	1	3	19	19	-16	1	3	39	-39	-12	2	3	45	45	-12	2	3	67	-67	11	2	3	67	-67	11	2	3	67	-67	
4	76	2	76	75	-15	1	3	77	78	-15	1	3	39	-39	-10	2	3	23	-24	-10	2	3	58	-58	8	2	3	58	-58	8	2	3	58	-58	
5	62	2	62	-53	-13	1	3	19	-57	-13	1	3	24	25	-10	2	3	23	-24	-10	2	3	65	-65	7	2	3	65	-65	7	2	3	65	-65	
6	41	2	41	-40	-11	1	3	54	44	-11	1	3	70	-73	-9	2	3	35	-33	-9	2	3	46	45	4	2	3	46	45	4	2	3	46	45	
7	70	2	70	69	-10	1	3	30	30	-10	1	3	168	170	-7	2	3	111	-112	-7	2	3	22	22	15	2	3	22	22	15	2	3	22	22	
8	81	2	81	-81	-10	1	3	83	-82	-9	1	3	83	-84	-6	2	3	157	158	-6	2	3	55	54	5	2	3	55	54	5	2	3	55	54	
9	39	2	39	38	-9	1	3	33	-37	-8	1	3	103	-106	-5	2	3	80	-79	-5	2	3	27	-27	14	2	3	27	-27	14	2	3	27	-27	
10	46	2	46	-46	-8	1	3	22	37	-8	1	3	85	86	-4	2	3	39	-39	-4	2	3	61	61	3	2	3	61	61	3	2	3	61	61	
11	36	2	36	-37	-8	1	3	22	40	-6	1	3	81	-83	-4	2	3	37	-36	-4	2	3	63	-63	1	2	3	63	-63	1	2	3	63	-63	
12	52	2	52	40	-5	1	3	44	-45	-5	1	3	92	90	-2	2	3	27	-24	-2	2	3	63	-63	0	2	3	63	-63	0	2	3	63	-63	
13	55	2	55	-45	-5	1	3	159	-54	-5	1	3	120	119	-1	2	3	132	129	-1	2	3	63	-63	1	2	3	63	-63	1	2	3	63	-63	

Tab. 20. Fortsetzung

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR CR-AS-3														PAGE 4			
H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	L	FO	FC
3	3	3	67	64	12	4	4	25	25	16	0	4	44	42	4	16	10
4	4	3	105	-105	15	4	3	35	32	-21	0	4	26	25	4	37	-38
5	3	3	46	-42	-11	5	3	18	-17	-20	1	4	34	-34	4	32	32
6	3	3	162	181	-10	5	3	38	37	-19	1	4	68	-66	4	34	-33
7	3	3	66	67	-9	5	3	22	17	-18	1	4	23	20	4	39	-37
8	3	3	45	-44	-17	1	4	72	71	-17	1	4	72	71	4	27	-27
9	3	3	74	-72	-6	5	3	26	-23	-16	1	4	41	41	4	58	57
10	3	3	54	54	-14	1	4	59	-61	-15	1	4	36	-36	4	73	-75
11	3	3	18	13	-13	1	4	37	-48	-14	1	4	38	-35	4	50	-59
12	3	3	43	-43	-11	1	4	30	30	-13	1	4	19	15	4	60	63
13	3	3	20	17	-10	1	4	45	47	-11	1	4	94	94	4	81	-81
14	3	3	28	24	-2	5	3	35	-38	-9	1	4	47	50	4	65	63
15	3	3	37	37	-8	1	4	24	25	-7	1	4	187	187	4	40	-41
16	3	3	50	52	34	3	3	27	-37	-6	1	4	127	-126	4	129	131
17	3	3	32	32	-28	3	3	38	37	-13	1	4	101	-105	4	24	24
18	4	3	34	-32	6	5	3	18	-13	-5	1	4	86	89	4	25	-48
19	4	3	54	53	9	5	3	34	-33	-3	1	4	112	-111	4	70	72
20	4	3	35	-36	-16	0	4	50	-49	-2	1	4	132	132	4	47	-48
21	4	3	52	53	-14	0	4	77	76	-1	1	4	29	-29	4	25	25
22	4	3	84	-82	-12	0	4	18	16	3	1	4	44	43	4	70	72
23	4	3	19	-20	-10	0	4	115	-114	5	1	4	32	29	4	54	-54
24	4	3	32	34	-8	0	4	190	-190	6	1	4	74	-74	4	44	44
25	4	3	73	73	-15	0	4	127	-124	7	1	4	101	99	4	31	-32
26	4	3	60	59	-20	0	4	15	15	8	1	4	31	32	4	27	-27
27	4	3	17	-17	-2	0	4	63	66	9	1	4	113	-114	4	27	-27
28	4	3	21	-21	2	0	4	177	-179	11	1	4	31	32	4	24	22
29	4	3	75	-76	2	0	4	129	127	12	1	4	47	-46	4	16	18
30	4	3	31	31	-22	0	4	89	88	13	1	4	21	20	4	21	-23
31	4	3	70	70	6	0	4	101	101	14	1	4	32	-30	4	51	51
32	4	3	15	-14	8	0	4	100	-101	15	1	4	41	41	4	44	47
33	4	3	50	51	12	0	4	70	70	16	1	4	22	22	4	66	-67
34	4	3	43	-43	10	0	4	61	-59	17	1	4	15	15	4	16	14
35	4	3	16	-15	14	0	4	43	-45	-17	1	4	41	41	4	60	62
36	4	3	13	13	-17	0	4	43	-45	-18	1	4	15	15	4	35	34

Tab. 20. Fortsetzung

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR														CR-AS-3										PAGE 5						
H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	
11	4	4	24	-27	-14	1	5	80	80	-7	2	5	72	76	5	3	5	18	-19	-8	0	6	6	28	25					
-9	5	4	29	31	-13	1	5	43	-46	-6	2	5	53	57	6	3	5	42	-42	-6	0	6	6	22	20					
-8	5	4	19	22	-10	1	5	42	-43	-5	2	5	52	53	7	3	5	20	-15	-4	0	6	6	30	-40					
-6	5	4	21	21	-9	1	5	35	-35	-4	2	5	14	-12	9	3	5	48	51	-2	0	6	6	77	78					
-3	5	4	39	-40	-8	1	5	34	33	-3	2	5	47	-48	10	3	5	61	-60	0	0	6	6	30	-32					
-2	5	4	33	-36	-7	1	5	13	8	-2	2	5	75	-75	11	3	5	49	-47	2	0	6	6	59	-50					
-1	5	4	37	37	-6	1	5	45	-47	-1	2	5	25	24	12	3	5	48	45	6	0	6	6	49	50					
0	5	4	30	30	-5	1	5	36	36	0	2	5	114	110	13	3	5	18	20	8	0	6	6	20	17					
3	5	4	17	-18	-4	1	5	144	151	1	2	5	25	-23	15	3	5	25	-26	10	0	6	6	122	-122					
4	5	4	17	-18	-3	1	5	71	-73	2	2	5	24	-24	-12	4	5	57	-59	12	0	6	6	66	66					
7	5	4	18	-13	-2	1	5	151	-150	3	2	5	18	18	-10	4	5	64	63	14	0	6	6	47	45					
-15	0	5	46	-47	0	1	5	30	-29	4	2	5	15	-13	-9	4	5	49	-51	16	0	6	6	52	-50					
-13	0	5	79	73	1	1	5	61	62	5	2	5	39	39	-7	4	5	49	49	-17	1	6	6	36	-33					
-11	0	5	22	20	2	1	5	111	110	6	2	5	41	-42	-6	4	5	23	-23	-16	1	6	6	52	51					
-9	0	5	53	-55	3	1	5	36	35	7	2	5	52	-52	-3	4	5	41	-43	-15	1	6	6	40	40					
-7	0	5	86	-81	4	1	5	54	-54	8	2	5	45	44	-1	4	5	28	28	-14	1	6	6	53	-54					
-5	0	5	67	67	5	1	5	39	-43	10	2	5	32	29	0	4	5	28	25	-13	1	6	6	44	-44					
-3	0	5	17	-18	-6	1	5	24	24	11	2	5	22	19	1	4	5	36	-34	-12	1	6	6	35	-35					
-1	0	5	110	-112	8	1	5	63	-63	12	2	5	60	-58	2	4	5	25	-26	-11	1	6	6	65	65					
1	0	5	31	33	9	1	5	59	58	14	2	5	23	25	3	4	5	25	26	-10	1	6	6	35	34					
3	0	5	62	64	10	1	5	50	50	17	2	5	49	-46	4	4	5	39	39	-9	1	6	6	43	-44					
5	0	5	79	-76	11	1	5	64	-62	-14	3	5	72	-64	7	4	5	23	-22	-7	1	6	6	25	-29					
7	0	5	185	-189	12	1	5	41	40	-12	3	5	64	-64	8	4	5	46	-48	-6	1	6	6	27	-29					
9	0	5	71	71	14	1	5	49	-50	-10	3	5	42	-42	10	4	5	31	31	-5	1	6	6	38	42					
11	0	5	47	48	15	1	5	18	22	-9	3	5	22	19	-3	5	5	33	-31	-3	1	6	6	44	-42					
13	0	5	64	-63	-17	2	5	17	10	-8	3	5	51	52	-2	5	5	27	28	-2	1	6	6	54	54					
15	0	5	19	16	-16	2	5	41	-42	-6	3	5	18	17	-2	5	5	18	-17	-1	1	6	6	117	119					
17	0	5	22	20	-15	2	5	37	37	-4	3	5	21	-26	0	5	5	28	-27	0	1	6	6	93	-94					
-20	1	5	24	-20	-14	2	5	66	67	-1	3	5	31	-33	2	5	5	29	-29	1	1	6	6	107	-107					
-19	1	5	20	20	-12	2	5	39	-39	-1	3	5	34	34	1	5	5	50	50	3	1	6	6	23	-22					
-18	1	5	23	25	-11	2	5	36	-38	1	3	5	27	-27	-16	0	6	59	-58	4	1	6	6	39	40					
-17	1	5	52	-50	-10	2	5	19	-11	2	3	5	33	-33	-16	0	6	27	-27	5	1	6	6	77	77					
-16	1	5	63	-61	-9	2	5	34	-33	3	3	5	15	-15	-14	0	6	77	-78	7	1	6	6	30	-29					
-15	1	5	18	18	-8	2	5	42	-42	4	3	5	38	-36	-12	0	6	39	-37	8	1	6	6	47	-49					

Tab. 20. Fortsetzung

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR CR-AS-3														PAGE 6	
H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	PAGE 6
11	1	6	47	-17	-16	1	7	23	-20	1	2	7	29	-29	53
12	1	6	50	-50	-15	1	7	21	-18	2	2	7	17	15	-33
13	1	6	53	55	-14	1	7	53	-30	3	2	7	81	-84	46
14	1	6	42	-40	-13	1	7	53	52	4	2	7	60	-60	68
15	1	6	21	16	-12	1	7	53	30	5	2	7	39	35	20
17	1	6	44	45	-11	1	7	32	-32	6	2	7	37	35	28
18	1	6	46	-44	-10	1	7	37	36	7	2	7	30	28	25
19	2	6	38	-40	-9	1	7	37	28	8	2	7	30	-26	22
20	2	6	35	26	-8	1	7	70	-12	9	2	7	30	-39	34
21	2	6	25	26	-7	1	7	70	18	10	2	7	30	-39	51
22	2	6	58	60	-6	1	7	17	18	11	2	7	36	6	43
23	2	6	59	-18	-5	1	7	48	-66	12	3	7	56	56	18
24	2	6	51	-51	-4	1	7	49	51	13	3	7	52	-53	22
25	2	6	35	37	-3	1	7	73	-75	14	3	7	38	-37	23
26	2	6	27	-27	-2	1	7	62	63	15	3	7	22	22	59
27	2	6	75	-74	0	1	7	60	71	16	3	7	51	53	68
28	2	6	70	83	1	1	7	43	-44	17	3	7	18	-18	27
29	2	6	47	46	2	1	7	60	-60	18	3	7	31	31	31
30	2	6	73	-73	3	1	7	24	-27	19	3	7	38	-37	53
31	2	6	96	-97	4	1	7	48	48	20	3	7	35	-35	26
32	2	6	26	24	5	1	7	26	24	21	4	7	24	23	58
33	2	6	82	79	6	1	7	31	-28	22	4	7	36	33	40
34	2	6	25	-25	7	1	7	34	-33	23	4	7	27	26	59
35	2	6	23	-19	8	1	7	26	-27	24	5	7	27	26	29
36	2	6	33	33	9	1	7	36	36	25	5	7	51	-52	31
37	2	6	50	27	10	2	7	35	-33	26	6	7	47	51	24
38	2	6	18	18	11	2	7	16	12	27	6	7	45	-43	20
39	2	6	38	-40	12	2	7	33	-33	28	6	7	50	47	59
40	2	6	24	25	13	2	7	26	24	29	6	7	19	-18	28
41	3	6	76	72	14	2	7	22	20	30	6	7	33	-35	29
42	3	6	56	-58	15	2	7	52	-52	31	6	7	46	44	43
43	3	6	43	-45	16	2	7	38	36	32	6	7	58	-56	25
44	3	6	63	63	17	2	7	83	-84	33	6	7	17	-6	45
45	3	6	21	19	18	2	7	79	78	34	6	7	75	75	33
46	3	6	17	12	19	2	7	57	55	35	6	7	25	-23	40
47	3	6	46	47	20	2	7	90	85	36	6	7	28	28	42
48	3	6	30	-28	21	2	7	35	-33	37	6	7	40	38	50
49	3	6	17	-19	22	2	7	41	-41	38	6	7	31	-29	23
50	3	6	23	-33	23	2	7	43	-42	39	6	7	19	-14	24
51	3	6	29	35	24	2	7	32	-34	40	6	7	48	-47	19
52	3	6	18	19	25	2	7	28	-27	41	6	7	24	24	39
53	3	6	62	-61	26	2	7	26	26	42	6	7	9	9	9
54	3	6	42	42	27	2	7	24	-24	43	6	7	1	1	1
55	3	6	30	-30	28	2	7	22	-22	44	6	7	1	1	1
56	3	6	20	-20	29	2	7	20	-20	45	6	7	1	1	1
57	3	6	10	-10	30	2	7	18	-18	46	6	7	1	1	1
58	3	6	8	-8	31	2	7	16	-16	47	6	7	1	1	1
59	3	6	6	-6	32	2	7	14	-14	48	6	7	1	1	1
60	3	6	4	-4	33	2	7	12	-12	49	6	7	1	1	1
61	3	6	2	-2	34	2	7	10	-10	50	6	7	1	1	1
62	3	6	1	-1	35	2	7	8	-8	51	6	7	1	1	1
63	3	6	0	0	36	2	7	6	-6	52	6	7	1	1	1
64	3	6	0	0	37	2	7	4	-4	53	6	7	1	1	1
65	3	6	0	0	38	2	7	2	-2	54	6	7	1	1	1
66	3	6	0	0	39	2	7	1	-1	55	6	7	1	1	1
67	3	6	0	0	40	2	7	0	0	56	6	7	1	1	1
68	3	6	0	0	41	2	7	0	0	57	6	7	1	1	1
69	3	6	0	0	42	2	7	0	0	58	6	7	1	1	1
70	3	6	0	0	43	2	7	0	0	59	6	7	1	1	1
71	3	6	0	0	44	2	7	0	0	60	6	7	1	1	1
72	3	6	0	0	45	2	7	0	0	61	6	7	1	1	1
73	3	6	0	0	46	2	7	0	0	62	6	7	1	1	1
74	3	6	0	0	47	2	7	0	0	63	6	7	1	1	1
75	3	6	0	0	48	2	7	0	0	64	6	7	1	1	1
76	3	6	0	0	49	2	7	0	0	65	6	7	1	1	1
77	3	6	0	0	50	2	7	0	0	66	6	7	1	1	1
78	3	6	0	0	51	2	7	0	0	67	6	7	1	1	1
79	3	6	0	0	52	2	7	0	0	68	6	7	1	1	1
80	3	6	0	0	53	2	7	0	0	69	6	7	1	1	1
81	3	6	0	0	54	2	7	0	0	70	6	7	1	1	1
82	3	6	0	0	55	2	7	0	0	71	6	7	1	1	1
83	3	6	0	0	56	2	7	0	0	72	6	7	1	1	1
84	3	6	0	0	57	2	7	0	0	73	6	7	1	1	1
85	3	6	0	0	58	2	7	0	0	74	6	7	1	1	1
86	3	6	0	0	59	2	7	0	0	75	6	7	1	1	1
87	3	6	0	0	60	2	7	0	0	76	6	7	1	1	1
88	3	6	0	0	61	2	7	0	0	77	6	7	1	1	1
89	3	6	0	0	62	2	7	0	0	78	6	7	1	1	1
90	3	6	0	0	63	2	7	0	0	79	6	7	1	1	1
91	3	6	0	0	64	2	7	0	0	80	6	7	1	1	1
92	3	6	0	0	65	2	7	0	0	81	6	7	1	1	1
93	3	6	0	0	66	2	7	0	0	82	6	7	1	1	1
94	3	6	0	0	67	2	7	0	0	83	6	7	1	1	1
95	3	6	0	0	68	2	7	0	0	84	6	7	1	1	1
96	3	6	0	0	69	2	7	0	0	85	6	7	1	1	1
97	3	6	0	0	70	2	7	0	0	86	6	7	1	1	1
98	3	6	0	0	71	2	7	0	0	87	6	7	1	1	1
99	3	6	0	0	72	2	7	0	0	88	6	7	1	1	1
100	3	6	0	0	73	2	7	0	0	89	6	7	1	1	1

3.3. Spektroskopische Untersuchungen

3.3.1. Schwingungsspektren

3.3.1.1. Metallpentacarbonyl-Komplexe 94, 95

Sämtliche IR- und Raman-Banden von 8 a und b sind mit ihren Zuordnungen in Tab. 21 zusammengestellt. Zum Vergleich und als Zuordnungshilfe wurden auch noch die bisher nicht publizierten IR- und Raman-Spektren von 7 mit in die Tab. 21 aufgenommen. Die Charakterisierung der Banden des CH₃C-(CH₂As)₃-Gerüsts erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Hildebrand und Kaufmann¹⁰¹, die für ein vergleichbares Ringsystem Zuordnungen an Hand einer Normalkoordinatenanalyse trafen. Weiterhin konnte bei der Zuordnung der Schwingungen auf IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen an zahlreichen Alkylarsenverbindungen Bezug genommen werden 84, 102, 103.

Im Festzustand besitzt CH₃C(CH₂As)₃ (7) C_s-Symmetrie, jedoch ist die Abweichung von der C_{3v}-Symmetrie geringfügig⁷³ und dürfte vorwiegend auf Packungseffekte zurückzuführen sein. In Übereinstimmung hiermit liefert das gasförmige 7 ein Photoelektronen-Spektrum, das den Auswahlregeln für

¹⁰¹ J. Hildebrand u. G. Kaufmann, Spectrochim. Acta 26 A, 1407 (1970).

¹⁰² J. Ellermann, H. Schössner, A. Haag u. H. Schödel, J. Organomet. Chem. 65, 33 (1974).

¹⁰³ J. Ellermann u. H. Schössner, J. Organomet. Chem. 166, 33 (1979).

eine C_{3v} -Symmetrie entspricht ⁹⁶. Auch das $^1\text{H-NMR}$ - ⁶⁴ und das Raman-Spektrum des gelösten $\underline{\text{Z}}$ (Tab. 21) stehen in Einklang mit den Erwartungen für eine C_{3v} -Symmetrie. Insgesamt sind für $\underline{\text{Z}}$ 45 Valenz- und Deformationsschwingungen zu erwarten. Sie verteilen sich bei C_{3v} auf die einzelnen Rassen wie folgt:

10 A_1 : $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{C-CH}_3)$, $\nu(\text{C-CH}_2)$, $\nu(\text{C-As})$, $\nu(\text{As}_3)$,

$\delta(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{C-C-H})$ und $\delta(\text{C-C-C})$.

5 A_2 : $\nu(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{C-C-H})$, $\delta(\text{As-C-H})$, Käfigtorsion, CH_3 -Torsion.

15 E: $\nu(\text{CH}_3)$, 2 $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{C-CH}_2)$, $\nu(\text{CAs})$, $\nu(\text{As}_3)$,

$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_3)$, $\delta(\text{C-C-H}_3)$, $\delta(\text{CH}_3)$,

$\delta(\text{CH}_2)$, 2 $\delta(\text{As-C-H})$, $\delta(\text{C-C-H}_2)$, Käfigdeformation.

Von diesen sind die Schwingungen der Rasse A_2 IR- und Raman-inaktiv. Da im kristallinen Zustand die Symmetrie von $\underline{\text{Z}}$ geringfügig von C_{3v} nach C_s erniedrigt ist, werden in den Festkörperspektren auch die Schwingungen der Rasse A_2 ($A_2 \rightarrow A''$) beobachtet, allerdings mit sehr geringer Intensität. Desgleichen spalten in den Festkörperspektren teilweise auch die Schwingungsbanden der Rasse E ($E \rightarrow A' + A''$) auf. Diese Aufspaltungseffekte können im übrigen auch durch die Lagesymmetrie im Gitter hervorgerufen werden.

In den IR- und Raman-Spektren des gelösten $\underline{\text{Z}}$ werden diese Aufspaltungen der E-Banden, in Übereinstimmung mit der C_{3v} -Symmetrie, nicht beobachtet. Für den Arsendreiring findet man zwei intensive Banden bei 302 (A_1 , p) und 214 (E, dp) cm^{-1} (Tab. 21). Die symmetrische Schwingung des Arsendreirings ist eine Pulsationsbewegung, bei der die Valenz-

Tab. 21. Schwingungsbanden von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ ($\bar{\text{I}}$) und $\text{M}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ ($\bar{\text{8 a, b}}$) in cm^{-1}

Verbindung:	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ ($\bar{\text{I}}$)	
	IR	Raman
Spektrum:		
Phase:	fest a)	fest b)
	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2
$\nu(\text{CH}_3)$ E	2955 s-m	2960 s-m
$\nu(\text{CH}_2)$ E	2920 s	2920 s-m
A_1	2900 s-m	2910 s-m
A_1		
E	2865 s-m	2870 s-m
$\delta(\text{CH}_3)$ E	1450 m	1450 m
$\delta(\text{CH}_2)$ A_1	1423 m	CH_2Cl_2 -Bd.
$\delta(\text{CH}_2)$ E	1392 m	1400 m
$\delta(\text{CH}_3)$ A_1	1385 s	1382 ss
$\delta(\text{C-C-H})$ A_1	1256 s	CH_2Cl_2 -Bd.
$\delta(\text{C-C-H}_2)$ E	1211 s-m	1212 s
$\delta(\text{C-C-H}_3)$ E	1142 st	1142 m-st
		1200 s
		1210 s, dp
		CH_2Cl_2 -Bd.

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 21. Fortsetzung

Verbindung: Spektrum:	CH ₃ C(CH ₂ As) ₃ (2)		
	IR	Raman	
Phase:	fest a)	CH ₂ Cl ₂	fest b) CH ₂ Cl ₂
δ(C-C-H) A ₂ →A"	1085 ss		
ν(CC) E	1058 s		1044 ss
A ₁	1050 m	1052 m	1031 s
	1040 Sch		1041 s, dp
A ₁			
δ(As-C-H) E	829 m	822 m	930 ss
	792 s		818 ss
δ(As-C-H) E	778 s-m	durch	775 s
	751 m	CH ₂ Cl ₂ -Bd.	
δ(As-C-H) A ₂ →A"	718 ss	verdeckt	durch CH ₂ Cl ₂ -Bd. verdeckt
Käfigdeform. E	650 m	649 s-m	659 s-m
Käfigdeform.	617 s-m	618 s-m	616 ss

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite

Tab. 21. Fortsetzung

Verbindung: Spektrum: Phase:	IR		Raman	
	fest a)	CH ₂ Cl ₂	fest b)	CH ₂ Cl ₂
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3 (\bar{2})$				
v(AsC) E	546 m, br	560 ss, br		
	522 m			
v(AsC) A ₁	496 m	496 ss		
δ(C-C-C) A ₁	415 m-st	423 s-m	417 m-st	418 m-st, tp
δ(CH ₂ -C-CH ₃) E	385 s	380 s		
	370 s			
CH ₂ -Torsion A ₂ →A'' 352 s, br				
v(As ₃) A ₁	301 s-m	CH ₂ Cl ₂ -	300 sst	302 st, p
δ(CH ₂ -C-CH ₂) E	279 s, br	Bande	269 s	CH ₂ Cl ₂ -Bd.
			252 s-m	251 s-m, dp
			246 Sch	
v(As ₃) E	210 st	218 s-m	213 st	214 m-st, dp
Käfigtorsions- bzw. Gitterschw.			62 s-m Sch	
			44 m	

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 21. Fortsetzung

Verbindung:	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (8 a)			
	IR		Raman	
	fest a)	CH_2Cl_2	fest b)	CH_2Cl_2
$\nu(\text{CH}_3)$ $\text{A}_2 \rightarrow \text{A}''$	2990 s		2982 s	
und E	2955 s		2955 ss	
$\nu(\text{CH}_2)$ A_1	2910 s-m		2914 s-m, br	
A_1	2880 s		2880 ss	
E	2860 s		2845 s, br	
			2835 s, br	
$\nu(\text{CO})$ $\text{A}_1^2 \rightarrow \text{A}'$	2070 m-st	2070 m	2065 m	2066 m, p
$\text{B}_1 \rightarrow \text{A}''$	1990 Sch	1990 s Sch	1985 sst	1990 st, tp
A'	1960 Sch		1968 s-m	
$\text{E} \rightarrow \text{A}''$	1925 sst	1950 sst	1929 m	1947 ss
$\text{A}_1^1 \rightarrow \text{A}'$	1890 Sch	1905 s Sch	1907 s-m	1925 s, br
$\delta(\text{CH}_3)$ E	1455 s-m		1453 s-m	1454 s
	1430 ss			

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 21. Fortsetzung

Verbindung: Spektrum:	IR		Raman	
	fest a)	CH ₂ Cl ₂	fest b)	CH ₂ Cl ₂
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (8 a)				
Phase:				
$\delta(\text{CH}_2)$ A ₁	1422 ss	CH ₂ Cl ₂ -Bd.	1425 ss	CH ₂ Cl ₂ -Bd.
$\delta(\text{CH}_2)$ E	1402 s	1402 s	1402 s-m	1402 s
	1395 ss			
	1373 s			
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$ A ₁	1263 s		1256 s	
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_2)$ E			1217 s	1225 s-m
			1211 s	
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_2)$ E	1149 Sch	1148 m	1150 Sch	CH ₂ Cl ₂ -Bd.
	1143 s-m		1146 s	
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$ A ₂ → A''	1080 ss		1092 ss	
$\nu(\text{CC})$ E	1055 Sch		1055 Sch	
	1050 s		1043 s-m	
A ₁	1015 s			

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 21. Fortsetzung

Verbindung: Spektrum: Phase:	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ ($\bar{8}$ a)			
	IR		Raman	
	fest a)	CH_2Cl_2	fest b)	CH_2Cl_2
A_1	930 ss		931 s	917 s
$\delta(\text{As-C-H})$ E	832 m		835 Sch	
	821 m		825 s	
$\delta(\text{As-C-H})$ E	778 s		777 s-m	775 s
	730 s, br			
$\delta(\text{CrCO}) A_1$	670 m-st	668 m-st	677 m	675 s-m
Käfigdeform. E	658 Sch		668 Sch	654 ss
$\delta(\text{CrCO})$ E	646 st	652 m-st	659 Sch	650 s
$\delta(\text{CrCO}) B_1$			645 ss	639 ss
B_2			631 s	624 ss
Käfigdeform.	615 s		625 s	618 ss
$\delta(\text{CrCO})$ E	548 s, br	550 s	568 s	563 ss
$\nu(\text{AsC})$ E			548 ss	541 ss

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 21. Fortsetzung

Verbindung: Spektrum: Phase:	IR		Raman	
	fest a)	CH ₂ Cl ₂	fest b)	CH ₂ Cl ₂
	530 s		533 s	
δ(CrCO) E		518 s		506 s, br
ν(CrC) A ₁ ¹			475 m]	471 m, p]
E	459 m	455 s-m	463 Sch]	458 Sch]
δ(C-C-C) A ₁	415 s-m	420 s	421 m]	422 m, tp]
ν(CrC) B ₁			407 Sch]	402 Sch]
A ₁ ²		396 ss	398 m	391 st, p
δ(CH ₂ -C-CH ₃) E				370 s
CH ₃ -Torsion A ₂ → A''		340 s, br		
ν(As ₃) A ₁	310 s		316 sst	321 st, p
δ(CH ₂ -C-CH ₂) E → ↗		CH ₂ Cl ₂ -Bd.	273 m	CH ₂ Cl ₂ -Bd.
			255 s	254 s
				243 s
ν(As ₃) E → ↗			216 sst	219 m, dp

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 21. Fortsetzung

Verbindung: Spektrum: Phase:	Cr(CO) ₅ CH ₃ C(CH ₂ As) ₃ (8 a)	
	IR	Raman
	fest a)	fest b)
	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂
V(CrAs) A ₁		158 m
δ(CCrC)		115 m-st
(A ₁ + B ₂ + 2 E)		104 m-st
		102 m-st
		86 m-st
Käfigtorsions- bzw. Gitterschw.		44 m
δ(CCrAs) ?		33 m

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 21. Fortsetzung

Verbindung: Spektrum: Phase:	IR		Mo(CO) ₅ CH ₃ C(CH ₂ As) ₃ ($\bar{Q}$ $\bar{b}$)	
	fest a)	CH ₂ Cl ₂	fest b)	Raman CH ₂ Cl ₂
$\nu(\text{CH}_3)$ und			2985 ss 2969 ss	
$\nu(\text{CH}_2)$ (2 A ₁ + 3 E)	2940 s-m, br	CH ₂ Cl ₂ -Bd.	2942 ss 2929 ss	
$\nu(\text{CO})$ A ₁ ²	2880 s, br 2080 m 2027 s d)	2870 s, br 2080 s-m	2907 s 2076 m 2021 s d)	2075 s-m, tp 2023 s d)
B ₁	1990 Sch	1985 Sch	1975 s-m 1953 s	1996 m, tp
E A ₁ ¹	1930 sst, br 1890 Sch	1960 sst 1925 s Sch	1931 m 1918 m	1928 s-m, dp 1912 s-m, tp
$\delta(\text{CH}_3)$ E	1458 Sch 1454 s-m	1455 s	1452 s 1450 Sch	

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 21. Fortsetzung

Verbindung: Spektrum:	Mo(CO) ₅ CH ₃ C(CH ₂ As) ₃ $\left(\begin{smallmatrix} 18 \\ b \end{smallmatrix} \right)$		
	IR	Raman	
Phase:	fest a)	CH ₂ Cl ₂	fest b) CH ₂ Cl ₂
δ(CH ₂) A ₁	1430 s	CH ₂ Cl ₂ -Bd.	1432 ss
δ(CH ₂) E	1402 s		1400 s
δ(CH ₃) A ₁	1377 s		1375 ss, br
δ(C-C-H) A ₁	1260 ss, br		1256 ss
δ(C-C-H ₂) E			1216 s
δ(C-C-H ₃) E	1148 s		1147 ss
	1142 s-m		
ν(CC) E	1054 s-m		1049 Sch } br 1044 s
ν(CC) A ₁	1000 s, br	1000 s	
A ₁	935 s		930 ss
δ(As-C-H) E	830 s-m } 824 Sch }		833 ss 827 ss

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 21. Fortsetzung

Verbindung: Spektrum: Phase:	IR		Mo(CO) ₅ CH ₂ C(CH ₂ As) ₃ ($\bar{8} \bar{b}$)		Raman	
	fest a)	CH ₂ Cl ₂		fest b)	CH ₂ Cl ₂	
δ(As-C-H) E	777 s			775 s		
	755 s, br			760 s, br		
Käfigdeform. E	672 s					
	655 s	655 s		631 s		
δ(MoCO) A ₁	608 m-st	610 s-m		605 s		
E	588 st]					
ν(AsC) E	535 Sch]	590 s-m				
ν(MoC) A ₁ ¹	455 ss			530 ss		
B ₁ c)	425 s			443 m	440 m, p	
A ₁ ²	400 Sch]			422 m	422 m-st, tp	
E	378 st]	385 s		408 m	404 m, p	
				384 s Sch]	nicht beob.	
CH ₃ -Torsion A ₂ →A''	349 m, br					
ν(As ₃) A ₁ →A'	318 m, br	CH ₂ Cl ₂ -Bd.		314 sst	318 sst, p ₇	

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 21. Fortsetzung

Verbindung:	IR _{tp}		Raman	
	fest a)	CH ₂ Cl ₂	fest b)	CH ₂ Cl ₂
Mo(CO) ₅ CH ₃ C(CH ₂ As) ₃ (g b)				
Spektrum:				
Phase:				
S(CH ₂ -C-CH ₂) E	289 s		272	268 ss Sch
	276		265 Sch	
			254 ss	254 s
V(As ₃) E → A''	213 m		214 m-st	216 m, dp
V(MoAs) A ₁	136 m		137 s-m	128 s-m, p
S(CMoC)	107 m		106 Sch	110 s
	100 m		97 st	
	93 Sch		79 s-m	
	82 s		67 Sch	
S(CMoAs)			36 m	

a) Oberhalb 400 cm⁻¹ fest in KBr, unterhalb 400 cm⁻¹ fest in Polyethylen. b) Reine Festsubstanz. c) Mit δ(C-C-C) (A₁ → A') 84. d) Verunreinigt mit sehr geringer Menge eines Mo(CO)₄-Derivates, vermutlich [cis-Mo(CO)₄CH₃C(CH₂As)₃]_n (n ≈ 2; 10).
 Abkürzungen: tp = teilpolarisiert; sonstige Abkürzungen wie in Tab. 1, 2 und 5.

winkel unverändert bleiben. Auf Grund von Polarisationsmessungen wird ihr die Bande bei 302 cm^{-1} zugeordnet. Die bei einer C_{3v} -Symmetrie weiterhin zu erwartende zweifach-entartete Schwingung verzerrt gleichzeitig Abstände und Winkel des Arsendreiringes. Sie besitzt daher sowohl Valenz- als auch Deformationsschwingungscharakter und wird der Bande bei 214 cm^{-1} zugeschrieben¹⁰⁴.

Bei der Koordination des Organocyclotriarsans an den $M(\text{CO})_5$ -Rest ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$) wird die lokale Symmetrie des Liganden, unabhängig vom Aggregatzustand, in dem sich die Komplexe befinden, mindestens nach C_s erniedrigt. Dies hat zur Folge, daß die $\nu(\text{As}_3)$ A_1 nach A' transformiert und die entsprechende E-Schwingung aufspaltet ($A' + A''$). Dabei fällt auf, daß die $(A_1 \rightarrow A')$ -Linie bei ca. 320 cm^{-1} gegenüber dem freien $\underline{7}^{94}$ um ca. 20 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben wird (Tab. 21). Von der aufgespaltenen E-Bande kann nur der Depolarisationsgrad der ebenfalls kurzweilig verschobenen A'' -Linie (219 bzw. 216 cm^{-1}) eindeutig bestimmt werden. Die Bande bei ca. 245 cm^{-1} ist für Polarisationsmessungen zu intensitätsschwach. In Übereinstimmung mit der für 8 a röntgenographisch ermittelten, angenäherten C_s -Symmetrie der Komplexe 8 a, b spalten in den Festkörperspektren nahezu alle E-Schwingungsbanden des Ligandengerüsts auf. Überraschenderweise beobachtet man bei den Schwingungen des $M(\text{CO})_5\text{As}$ -Teils diese Symmetrierniedrigung nach C_s so gut wie nicht. Zwar findet man im $\nu(\text{CO})$ -Bereich im Festkörper-Raman-Spektrum

¹⁰⁴ G. A. Ozin, J. Chem. Soc. (A) 1970, 2307.

5 Linien (3 A' + 2 A''), jedoch sind diese im Festkörper-IR-Spektrum nicht mehr aufgelöst und erscheinen teilweise nur noch als schwache Schulter der Hauptbande bei 1925 cm^{-1} . Die Bandenkonturen entsprechen eher den Erwartungen für $\text{M}(\text{CO})_5\text{As}$ -Koordinationspolyeder mit einer lokalen C_{4v} -Symmetrie. Schließlich ist die geringe Anzahl der $\delta(\text{MCO})$ -, $\nu(\text{MC})$ - und $\delta(\text{CMC})$ -Banden sowohl in den Festkörper- als auch in den Lösungs-IR- und -Raman-Spektren nur noch mit einer lokalen C_{4v} -Symmetrie in Einklang zu bringen. Dies gilt im übrigen auch für die Anzahl der $\nu(\text{CO})$ -Banden in den IR- und Raman-Lösungsspektren (Tab. 21). Bedauerlicherweise können Lösungsspektren von a und b nur im $\nu(\text{CO})$ -Bereich ($2100 - 1800\text{ cm}^{-1}$) und im langwelligen Gebiet (unterhalb 700 cm^{-1}) ausgewertet werden, da viele Banden, insbesondere die Ligandenabsorptionen, zu intensitätsschwach sind, um noch in den Lösungsspektren beobachtet zu werden. Auch werden einige Liganden-Banden durch Lösungsmittelbanden überdeckt. Insgesamt lassen sich somit nur die Schwingungen der $\text{M}(\text{CO})_5\text{As}$ -Koordinationspolyeder voll erfassen. Für diese sind, entsprechend einer lokalen C_{4v} -Symmetrie, folgende Schwingungen zu erwarten: 4 $\nu(\text{CO})$: $2\text{ A}_1 + \text{B}_1 + \text{E}$, 7 $\delta(\text{MCO})$: $\text{A}_1 + \text{A}_2 + \text{B}_1 + \text{B}_2 + 3\text{ E}$, 4 $\nu(\text{MC})$: $2\text{ A}_1 + \text{B}_1 + \text{E}$, 1 $\nu(\text{MAS})$: A_1 , 4 $\delta(\text{CMC})$: $\text{A}_1 + \text{B}_2 + 2\text{ E}$ und 2 $\delta(\text{CMAS})$: $\text{B}_1 + \text{E}$. Die Schwingungen der Rassen A_1 und E sind IR- und Raman-aktiv, die der Rassen B_1 und B_2 nur Raman-aktiv und die der A_2 -Rasse inaktiv. Mit Ausnahme der $\delta(\text{CMAS})$ -Schwingungen, die in den Bereich der Gitterschwingungen (unterhalb 80 cm^{-1}) bzw. bei den Raman-Lösungsspektren in den Endanstieg der Spektren fallen, kann-

ten alle Schwingungen der $M(CO)_5As$ -Koordinationspolyeder zweifelsfrei zugeordnet werden (Tab. 21).

Die Zuordnung der $\nu(CO)$ -Banden erfolgte in Anlehnung an zahlreiche Literaturdaten^{27, 105 - 107} und konnten für die intensivsten Raman-Banden durch Polarisationsmessungen zusätzlich abgesichert werden. Die $\nu(CO)$ B_1 , die bei strenger Gültigkeit der lokalen Symmetrie IR-inaktiv sein sollte, wurde dennoch als sehr schwache Schulter der E-Bande beobachtet. Diese Anomalie, die praktisch in den IR-Spektren aller $M(CO)_5L$ -Komplexe auftritt, erklären Bigorgne et al.¹⁰⁸ mit geringfügigen Deformationen der vier äquatorialen CO-Gruppen aus der idealen koplanaren Anordnung heraus. Wie Untersuchungen an zahlreichen $M(CO)_5L$ -Komplexen^{27, 105 - 107} zeigen, liegen die $\nu(CO)$ A_1^2 unabhängig von der Art des Liganden zwischen 2080 und 2060 cm^{-1} . Einen stärkeren Einfluß üben die Liganden auf die zu ihnen trans-ständigen CO-Gruppen und deren Valenzschwingungen A_1^1 aus. Bei Liganden, die neben σ -Donor- auch noch π -Acceptorereigenschaften aufweisen, erscheint die $\nu(CO)$ -Bande der Rasse A_1^1 zwischen 1960 und 1940 cm^{-1} . In Komplexen mit aliphatischen Aminen, welche nur noch σ -Donoreigenschaften besitzen, sinkt die $\nu(CO)$ -

¹⁰⁵ D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, S. 98, Edward Arnold Publishers, London 1967.

¹⁰⁶ R. A. Brown u. G. R. Dobson, Inorg. Chim. Acta 6, 65 (1972).

¹⁰⁷ F. A. Cotton, Inorg. Chem. 3, 702 (1964).

¹⁰⁸ M. Bigorgne, R. Poilblanc u. M. Pankowski, Spectrochim. Acta 26 A, 1217 (1970).

Bande A_1^1 auf ca. $1920 - 1890 \text{ cm}^{-1}$ ab $105 - 107$. Die für $M(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ beobachteten $\nu(\text{CO}) A_1^1$ [$M = \text{Cr}$: 1905 (IR) bzw. 1925 cm^{-1} (Ra), $M = \text{Mo}$: 1925 (IR) bzw. 1917 cm^{-1} (Ra)] zeigen deutlich, daß das Donor-Acceptor-Verhalten von 2 dem von aliphatischen Aminen sehr ähnlich ist, d. h. daß 2, wenn überhaupt, wohl nur eine sehr geringe Fähigkeit zur π -Rückbindung hat. Dafür spricht auch der Cr-As-Abstand, der mit 247 pm in der Größenordnung von Cr-As-Einfachbindungen liegt ^{77, 99}.

Eine oxidative Addition von 2 an die $M(\text{CO})_5$ -Reste unter Bildung von $M^{+II}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^{-II}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$), bei gleichzeitiger Öffnung einer As-As-Bindung (Abb. 13), kann nicht nur auf Grund der Massenspektren, sondern auch an Hand der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden ausgeschlossen werden. Letztere treten nämlich im gleichen Bereich auf, wie sie für Metall(O)-

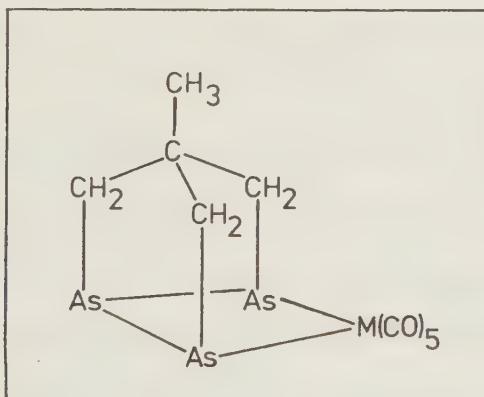


Abb. 13: Zu erwartende Struktur für Komplexe des Typs $M^{+II}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^{-II}$ bei einer hypothetischen oxidativen Addition.

Komplexe des Typs $M(CO)_5L$ (L = Organoarsin) gefunden werden¹⁰⁹. Bei Metall(+II)-Komplexen wäre dagegen eine deutliche Verschiebung der $\nu(CO)$ -Banden nach höheren Wellenzahlen zu erwarten.

In den Schwingungsspektren von 8 a und 8 b werden 4 IR- und 6 Raman-aktive $\delta(MCO)$ -Banden erwartet und für 8 a ($M = Cr$), im Gegensatz zu 8 b ($M = Mo$), auch alle gefunden. Die Zuordnung erfolgte nach einer für $M(CO)_5PH_3$ erstellten Normalkoordinatenanalyse¹⁰⁹. Für Polarisationsgradmessungen waren die $\delta(MCO)$ im Raman-Spektrum zu intensitätsschwach. Die $\delta(CrCO)$ bei ca. 640 und 630 cm^{-1} , die in den IR-Spektren keine Partner haben, werden den nur Raman-aktiven B_1 - und B_2 -Schwingungen zugeordnet. Ihre Reihenfolge ergibt sich aus der oben erwähnten Normalkoordinatenanalyse¹⁰⁹. Erwartungsgemäß erscheinen die $\delta(MCO)$ -Banden in den IR-Spektren intensiver als in den Raman-Spektren.

Für die MC-Valenzschwingungen findet sich ebenfalls eine gute Bestätigung der lokalen C_{4v} -Symmetrie. In den Raman-Spektren werden alle $\nu(MC)$ -Banden beobachtet. Sie gehören zu den intensivsten Linien des langwelligen Raman-Spektrums und sind somit gut zu erkennen. Die Zuordnungen der A_1 -Banden werden durch Polarisationsmessungen sichergestellt. Hinsichtlich der Lage der $\nu(MC)$ -Banden wird für 8 a und 8 b eine hervorragende Übereinstimmung mit anderen

¹⁰⁹ C. Jeanne, R. Pince u. R. Poilblanc, Spectrochim. Acta 31 A, 819 (1975).

$M(CO)_5L$ -Komplexen beobachtet ^{109, 110}.

Die $\nu(MAs)$ -Schwingungen A_1 werden den polarisierten Raman-Banden bei 159 und 128 cm^{-1} zugeordnet; sie zeigen einen massenabhängigen Gang ⁹⁵.

In den Festkörperspektren von $\underline{8} \underline{a}$ und $\underline{b}$ finden sich zwischen 115 und 65 cm^{-1} noch bis zu 4 Banden mittlerer bis starker Intensität, die, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren ¹⁰⁹, den 4 $\delta(CMC)$ -Schwingungen zugeordnet werden. In den Raman-Lösungsspektren werden sie bis auf eine Ausnahme nicht beobachtet (Tab. 21), da sie im Endanstieg des Spektrums liegen.

Für die weiterhin auftretenden Raman-Banden bei 44 und 33 cm^{-1} ($\underline{8} \underline{a}$) bzw. 36 cm^{-1} ($\underline{8} \underline{b}$) kann keine eindeutige Zuordnung gegeben werden. Möglicherweise handelt es sich um $\delta(CMas)$ -Banden ($B_1 + E$) oder um Gitterschwingungen.

3.3.1.2. Metalltetracarbonyl-Komplexe

Die Schwingungsspektren der allgemein nur wenig löslichen Komplexe $M(CO)_4[CH_3C(CH_2As)_3]_2$ ($M = Cr, W$; $\underline{9} \underline{a}$, $\underline{b}$) und $[Mo(CO)_4CH_3C(CH_2As)_3]_n$ ($n \neq 2$; $\underline{10}$) zeigen im $\nu(CO)$ -Bereich das für cis- $M(CO)_4L_2$ -Komplexe typische Bild ¹¹¹ (Tab. 22). Dementsprechend besitzen $\underline{9} \underline{a}$, $\underline{b}$ und $\underline{10}$ Strukturen mit cis- $M(CO)_4As_2$ -Koordinationspolyedern. Wegen der Löslichkeitsverhältnisse sind für $\underline{9} \underline{a}$, $\underline{b}$ und $\underline{10}$ neben mono- und dimeren auch polymere Strukturen in Betracht zu ziehen (Abb. 14 u. 15; S.

¹¹⁰ F. R. Young III, R. A. Levenson, M. N. Memering u.

G. R. Dobson, Inorg. Chim. Acta $\underline{8}$, 61 (1974).

¹¹¹ Loc. cit. 105, S. 108.

122/123). Die Schwingungsspektren (Tab. 22) lassen sich weitestgehend auf der Basis einer lokalen C_{3v} - bzw. C_B -Symmetrie für das $CH_3C(CH_2As)_3$ -Gerüst (vgl. Kapitel 3.3.1.1.) und einer lokalen C_{2v} -Symmetrie für die $cis-M(CO)_4As_2$ -Koordinationspolyeder zuordnen¹¹². Nach der Schwingungsanalyse sind für die $cis-M(CO)_4As_2$ -Einheiten (C_{2v}) 4 $\nu(CO)$: $2 A_1 + B_1 + B_2$; 8 $\delta(MCO)$: $2 A_1 + 2 A_2 + 2 B_1 + 2 B_2$; 4 $\nu(MC)$: $2 A_1 + B_1 + B_2$; 2 $\nu(MAs)$: $A_1 + B_2$ und insgesamt 9 Deformationsschwingungen ($\delta(CMC)$, $\delta(CMAs)$, $\delta(AsMAS)$: $3 A_1 + 2 A_2 + 3 B_1 + B_2$ zu erwarten. Von diesen sind die Schwingungen der Rassen A_1 , B_1 und B_2 IR- und Raman-erlaubt, während die Schwingungen der Rasse A_2 nur Raman-aktiv sind.

Für die Komplexe $cis-M(CO)_4L_2$ ($M = Cr, Mo, W$) ist die Rassenzuordnung der CO-Valenzschwingungen in der Reihenfolge $\nu(CO) A_1^2 > \nu(CO) A_1^1 > \nu(CO) B_1 > \nu(CO) B_2$ abgesichert¹¹². Bedauerlicherweise sind 9 a, b und 10 in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so schwer löslich, daß für Raman-Lösungsspektren keine ausreichend konzentrierten Lösungen erhalten werden konnten. Die IR-Lösungsspektren sind aus dem gleichen Grund auch nur von mäßiger Qualität. Um dennoch eine Rassenzuordnung zu ermöglichen, werden die Verbindungen 9 a, b und 10 mit den Komplexen $cis-M(CO)_4(L-L)$ [$M = Cr, Mo, W$; $(L-L) = R_2P(CH_2)_nPR_2$, $R = C_6H_5$, $n = 1 - 3$] verglichen, welche erst kürzlich in einer sehr ausführlichen Arbeit¹¹³ schwingungsspektroskopisch untersucht wur-

¹¹² M. Y. Darensbourg u. D. J. Darensbourg, J. Chem. Educ. 51, 787 (1974).

¹¹³ H. Gäbelein u. J. Ellermann, J. Organomet. Chem. 156, 389 (1978).

Tab. 22. Schwingungsbanden von $\text{cis-M}(\text{CO})_4[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2$ ($\bar{9}$ a, $\bar{b}$) und $[\text{cis-Mo}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ ($\bar{10}$)
($n \neq 2$) in cm^{-1}

Verbindung:	$\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2$ ($\bar{9}$ a)		$\text{W}(\text{CO})_4[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2$ ($\bar{9}$ b)	
	IR		IR	
	fest a)	CH_2Cl_2	fest a)	CH_2Cl_2
Spektrum:			Raman	
Phase:			fest b)	fest b)
$\nu(\text{CH}_3)$ E	2960 s		2960 s	
und E	2925 s		2925 s	
$\nu(\text{CH}_2)$ E	2870 s	2875 s	2870 s	
$\nu(\text{CO})$ A ₁ ²	2070 s c)	2070 s c)	2075 s c)	
A ₁ ¹	2015 st	2019 m	2022 m-st	2030 s-m d)
A ₁ ¹	1937 s Sch	1946 st	1925 Sch	
B ₁	1915 sst	1930 st	1910 sst	1926 s-m
B ₂	1880 Sch	1897 Sch	1878 st Sch	1908 m
$\delta(\text{CH}_3)$ E	1460 Sch		1460 Sch	1862 s-m
	1453 s-m		1455 s	
$\delta(\text{CH}_2)$ A ₁	1430 s		1430 ss	
$\delta(\text{CH}_2)$ E	1400 s-m		1400 s	1401 s
$\delta(\text{CH}_3)$ A ₁	1375 ss			1365 s

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 22. Fortsetzung

Verbindung: Spektrum	$\text{Cr}(\text{CO})_4 [\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2$ ($\bar{2}$ a)		$\text{W}(\text{CO})_4 [\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2$ ($\bar{2}$ b)	
	IR		Raman	
	fest a)	CH_2Cl_2	fest a)	fest b)
Phase:				
$\delta(\text{C-C-H})$ A_1	1260 s			
$\delta(\text{C-C-H}_2)$ E	1220 ss		1230 s, br	
$\delta(\text{C-C-H}_3)$ E	1150 s-m		1155 s-m	
	1148 Sch			
$\nu(\text{CC})$ E	1052 s-m		1055 s-m	
A_1			975 ss, br	
A_1	930 ss		935 ss	
$\delta(\text{As-C-H})$ E	827 s-m		833 s-m	
	825 Sch			
E	775 ss		780 Sch	
	750 s, br		745 s, br	
$\delta(\text{MCO})$	671 m-st	670 s	600 s-m	600 s
Käfigdeform. E	668 Sch		645 s, br	675 s, br
				650 s

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 22. Fortsetzung

Verbindung:	$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3)_2$ (2 a)		$\text{W}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3)_2$ (2 b)	
	IR		IR	Raman
Spektrum:	fest a)	CH_2Cl_2	fest a)	CH_2Cl_2
Phase:	fest a)	CH_2Cl_2	fest a)	CH_2Cl_2
$\delta(\text{MCO})$	637 m-st 626 m Sch- 620 m Sch	645 m, br	573 m	
	582 ss			
$\nu(\text{AsC})$ E	545 s 522 ss	560 s, br 520 s		555 s 515 s
$\nu(\text{MC})$ A_1^1 A_1^2	476 m 420 s			490 ss
$\delta(\text{C-C-C})$ A_1	415 Sch	475 s-m, br	465 ss	460 s, br
$\nu(\text{MC})$ B_2	397 st		428 s, br	474 m
$\nu(\text{MC})$ B_1	386 st		408 s-m	448 s
$\nu(\text{As}_3)$	317 m		385 st	425 m 415 Sch
			316 s-m	320 st

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 22. Fortsetzung

Verbindung:	$\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2$ ($\bar{Q}$ $\bar{a}$)		$\text{W}(\text{CO})_4[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2$ ($\bar{Q}$ $\bar{b}$)	
	IR		IR	
	fest a)	CH_2Cl_2	fest a)	CH_2Cl_2
Spektrum:				
Phase:				Raman
			fest b)	fest b)
und	288 m		290 m-st	282 m-st
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2)$ E	269 s-m		271 s-m	271 m
	222 s-m			
$\nu(\text{As}_3)$	210 m		207 m	218 m-st
$\nu(\text{MAS})$	?		121 m	
$\nu(\text{MAS})$ und	108 m		110 s-m	108 m-st
$\delta(\text{CMC})$			100 ss	96 m-st
$\delta(\text{CMC})$			89 s	
			77 s-m	

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 22. Fortsetzung

Verbindung:	$[\text{cis-Mo(CO)}_4\text{CH}_3\text{C(CH}_2\text{As)}_3]_n$ (10)		
Spektrum:	IR		Raman
Phase:	fest a)	CH_2Cl_2	fest b)
$\nu(\text{CH}_3)$	E	2970 s-m	
und	E	2930 s	
$\nu(\text{CH}_2)$	E	2870 s	
$\nu(\text{CO})$		2080 ss c)	
	A_1^2	2033 st	2030 s d) 2000 s e)
	A_1^1	1958 Sch	1955 m d)e) br
	B_1	1927 sst } br	1935 m Sch } br
	B_2	1882 sst }	1885 s-m d) } br
			1870 Sch e) }
$\delta(\text{CH}_3)$	E	1460 Sch	
		1453 s-m	
$\delta(\text{CH}_2)$	A_1	1430 s	
	E	1402 s-m	
$\delta(\text{C-C-H})$	A_1	1260 s	
$\delta(\text{C-C-H}_2)$	E	1225 ss	
$\delta(\text{C-C-H}_3)$	E	1152 m	
		1115 s	
$\nu(\text{CC})$	E	1053 m	
		1015 s	
$\nu(\text{CC})$	A_1	960 ss	
	A_1	935 s	
$\delta(\text{As-C-H})$	E	827 m	

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 22. Fortsetzung

Verbindung:		[cis-Mo(CO) ₄ CH ₃ C(CH ₂ As) ₃] _n (10)	
Spektrum:	IR		Raman
	fest a)	CH ₂ Cl ₂	fest b)
δ(As-C-H) E	780 s		
	750 ss		
Käfigdeform. E		650 s	675 s
δ(MoCO)	619 st	620 s-m	616 ss
δ(MoCO)	574 st	580 s	570 ss
v(AsC)	550 s		
v(MoC) A ₁ ¹	473 s-m		463 m
A ₁ ²	447 s		445 s
δ(C-C-C) A ₁	427 s-m		425 s-m
v(MoC) B ₂	398 m-st	405 s	405 s-m
B ₁	386 st	385 s ^{br}	385 s
v(As ₃)	317 m	305 m	321 st
und	289 m		281 m
δ(CH ₂ -C-CH ₂) E	269 s-m		268 m
	240 ss		255 s-m
	222 s-m		
v(As ₃)	210 m		218 m-st
v(MoAs)	136 m		136 s-m
v(MoAs) und	108 m		105 st
δ(CMoC)			95 Sch
δ(CMoC)			83 ss
δ(CMoC)			70 m
δ(CMoAs) ?			52 m
			39 s-m

a) Oberhalb 400 cm⁻¹ fest in KBr, unterhalb 400 cm⁻¹ fest in Polyethylen. b) Feste Substanz. c) Verunreinigt mit Spuren M(CO)₅CH₃C(CH₂As)₃. d) Geringe Löslichkeit, daher v(CO)-Banden nur mit geringer Intensität. e) Vermutlich zu trans-Mo(CO)₄[CH₃C(CH₂As)₃]₂ gehörig: 2000 (A_{1g}), 1955 (B_{1g} + v(CO) von [cis-Mo(CO)₄CH₃C(CH₂As)₃]_n), 1870 (E_u) cm⁻¹.
Abkürzungen wie in Tab. 1, 2 und 5.

den. Die Übereinstimmung der einzelnen $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen (Tab. 22) ist so gut, daß die dort abgesicherten Rassenzuordnungen auch auf die Verbindungen $\underline{9}$ a, b und $\underline{10}$ übertragbar sind. Im Gegensatz zu den Komplexen $\text{M}(\text{CO})_4(\text{L-L})$ ¹¹³ werden in den Raman-Festkörperspektren von $\underline{9}$ a, b und $\underline{10}$ alle vier Raman-aktiven CO-Valenzschwingungen aufgefunden.

Im IR-Spektrum des in CH_2Cl_2 gelösten $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ ($n \geq 2$) treten, im Vergleich zum Festkörper-IR- und -Raman-Spektrum, 2 neue Banden schwacher bis mittlerer Intensität bei $2000 (\text{A}_{1g})$ und $1870 \text{ cm}^{-1} (\text{E}_u)$ auf (Tab. 22). Gleichzeitig verstärkt sich die Intensität der Absorption bei 1955 cm^{-1} scheinbar durch eine neue $\nu(\text{CO})$ -Bande (B_{1g}). Dies deutet darauf hin¹¹⁴, daß $\underline{10}$ in Lösung teilweise in einen trans- $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2$ -Komplex mit angenäherter D_{4h} -Punktsymmetrie zerfällt. Das Erscheinen der schwachen, eigentlich nur Raman-aktiven A_{1g} - und B_{1g} -Absorptionen im IR-Spektrum ist nicht außergewöhnlich^{114, 115}, denn, wie in vielen anderen Fällen^{114, 115}, kann auch hier $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ nicht mehr ohne weiteres als Punktmasse angesetzt werden. Cis-trans-Isomerisierungen der zuvor genannten Art konnten für Komplexe des Typs $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ schon verschiedentlich festgestellt werden^{27, 116, 117, 118}.

¹¹⁴ Loc. cit. 105, S. 99.

¹¹⁵ J. Ellermann u. H. Gäbelein, Z. Anorg. Allg. Chem. 449, 61 (1979).

¹¹⁶ R. B. King, Inorg. Chem. 2, 936 (1963).

¹¹⁷ R. B. King u. T. F. Korenowski, Inorg. Chem. 10, 1188 (1971).

¹¹⁸ H. Schumann u. J. Opitz, J. Organomet. Chem. 85, 357 (1975).

Bei den $\delta(\text{MCO})$ -Schwingungen werden in keinem Fall die erwarteten 8 Raman- bzw. 6 IR-Banden beobachtet. Die gefundenen Lagen und Intensitäten entsprechen den Erwartungen ¹¹³, 119.

Bezüglich der Zuordnung der Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen (Tab. 22) kann auf eingehende, frühere Untersuchungen verwiesen werden ¹¹³. Da der Ligand 7 im Bereich von 500 bis 380 cm^{-1} nur eine schwache Deformationsbande zeigt, konnten nahezu alle $\nu(\text{MC})$ -Banden in den Festkörper-IR- und -Raman-Spektren aufgefunden werden.

Bemerkenswert erscheint, daß die Tetracarbonyl-Komplexe 9 a, b und 10 im Vergleich zu den Pentacarbonyl-Komplexen 8 a und b (Tab. 21) im Bereich der $\nu(\text{As}_3)$ eine zusätzliche, intensive Bande zwischen 280 und 290 cm^{-1} aufweisen. Sie wird versuchsweise einer $\nu(\text{As}_3)$ des zweiten, koordinierten Käfigs zugeordnet.

Während die Pentacarbonyl-Komplexe (Tab. 21) im Bereich der $\nu(\text{MAS})$ -Schwingungen (160 - 100 cm^{-1}) im wesentlichen nur eine intensive Bande zeigen, beobachtet man bei den Tetracarbonyl-Komplexen (Tab. 22) in diesem Bereich vielfach 2 intensive Banden. Sie werden versuchsweise den $\nu(\text{MAS})$ zugeordnet, obwohl sich nicht ausschließen läßt, daß hier bereits Überlagerungen mit den $\delta(\text{CMC})$ -Banden auftreten.

Schließlich sei noch bemerkt, daß bei der Bestrahlung mit Laser-Licht hoher Energie sowohl aus den festen Tetra-

¹¹⁹ D. M. Adams, J. Chem. Soc. 1964, 1771.

carbonyl- als auch aus den Pentacarbonyl-Komplexen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ freigesetzt wird. Dementsprechend findet man u. U. in den Spektren der Komplexe 8, 9 und 10 die $\nu(\text{As}_3)$ -Bande des freien Liganden 7 bei 300 cm^{-1} . Ihre Intensität nimmt mit der Bestrahlungsdauer zu.

Bezüglich der Strukturen von 9 und 10 läßt sich feststellen, daß die Löslichkeiten in CH_2Cl_2 darauf hinweisen, daß zumindest in diesem Lösungsmittel keine höhermolekularen Einheiten vorliegen. Für den Festzustand lassen sich jedoch hochpolymere Strukturen nicht gänzlich ausschließen. Allerdings halte ich Strukturen mit kondensierten Arsendreiringen für relativ unwahrscheinlich (c in Abb. 14 und e in Abb. 15). Vielmehr deutet die Tatsache, daß durch Laser-Licht aus den Komplexen 8 - 10 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ eliminiert wird, darauf hin, daß 7, wie für 8 a röntgenographisch bewiesen ⁹⁴, auch in 8 b, 9 a, b und 10 mit intaktem Ringsystem vorliegt.

Für 9 a, b werden daher die Strukturen a oder b (Abb. 14) vorgeschlagen. Zwischen ihnen kann schwingungsspektroskopisch nicht unterschieden werden. Die geringen Lösungseigenschaften sind für derart niedermolekulare Einheiten jedoch nicht ganz verständlich.

10 wird in CH_2Cl_2 -Lösung zweifelsfrei verändert. Neben dimeren Einheiten können auch in geringem Umfange trans- $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2$ -Komplexe vorliegen. Vergleicht man die IR- und Raman-Spektren von 10 (Tab. 22), so fällt auf, daß insbesondere im $\nu(\text{CO})$ -Bereich die Raman-Linien bis zu 25 Wellenzahlen tiefer liegen als die entsprechenden

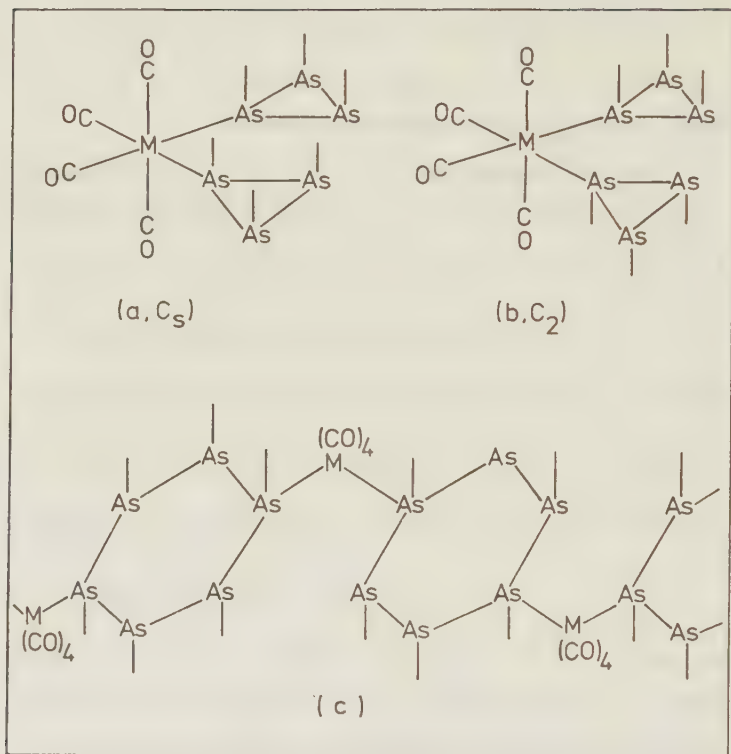


Abb. 14: Mögliche Strukturen von $M(CO)_4[CH_3C(CH_2As)_3]_2$
 ($M = Cr, W$). Das organische Ligandengerüst wurde aus
 Gründen der Übersichtlichkeit jeweils weggelassen.

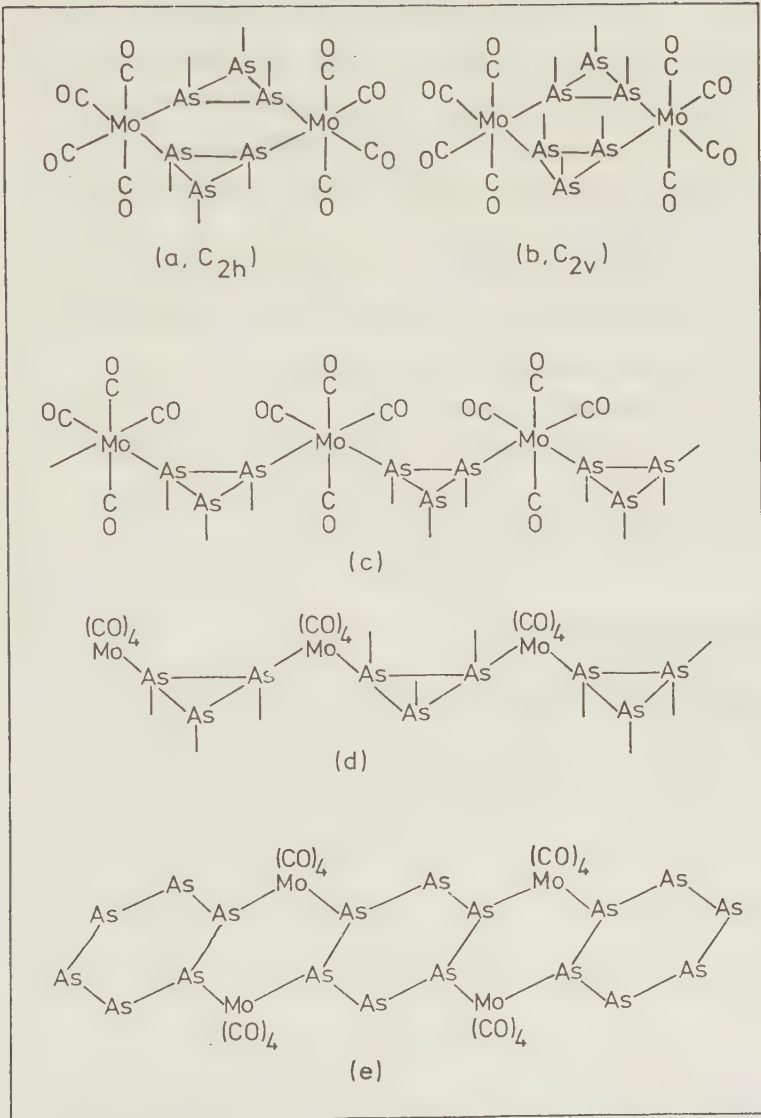


Abb. 15: Mögliche Strukturen von $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ ($n \geq 2$).
Das organische Ligandengerüst wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit jeweils weggelassen.

IR-Banden. Dieser Umstand deutet auf ein Inversionszentrum im Molekül hin, zumal IR-Festkörper- und -Lösungsspektren, sieht man von den schwachen Banden der Nebenprodukte bei 2080 bzw. 2000 und 1870 cm^{-1} ab, im $\nu(\text{CO})$ -Bereich völlig identisch sind. Mit großer Wahrscheinlichkeit kommt daher der Verbindung 10 die Struktur a (Abb. 15) zu. Bei Annahme einer C_{2h} -Molekülsymmetrie und unter Berücksichtigung des Alternativverbots können die $\nu(\text{CO})$ -Banden von 10 auch wie folgt zugeordnet werden: IR: 4 $\nu(\text{CO})$, 2 A_u + 2 B_u (2030, 1955, 1935, 1885 cm^{-1}); Raman: 4 $\nu(\text{CO})$, 2 A_g + 2 B_g (2025, 1935, 1916, 1864 cm^{-1}). Bei den $\nu(\text{MoC})$ - und den nur teilweise zu beobachtenden $\delta(\text{MoCO})$ -Banden finden sich keine deutlichen Hinweise auf das Alternativverbot.

3.3.2. Massenspektren

Von den Verbindungen 8 a, b, 9 a, b und 10 lassen sich nur die Komplexe 8 a und b im Direkteinlaß unzersetzt zwischen 30 und 45 $^{\circ}\text{C}$ verdampfen. Dabei zeigen sie (Tab. 23) die für Metallcarbonylderivate charakteristische primäre, stufenweise Abspaltung von CO aus dem Molekülion, bis schließlich $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) entsteht. Eine Konkurrenzreaktion zur CO-Abspaltung wird für die $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})_n$ -Fragmente ($n = 1 - 5$) nicht beobachtet. Dies spricht für eine vergleichsweise große Stabilität des Organocyclotriarsan-Käfigs. Dementsprechend besitzt das Molekülion des Liganden 7 auch die größte Intensität. Es fragmentiert

ähnlich dem nicht komplexgebundenen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ ⁶⁴. Erstmals bestätigen diese Ergebnisse, in Zusammenhang mit der vorliegenden Röntgenstrukturanalyse⁹⁴, eine bereits früher von B. O. West geäußerte Ansicht^{66, 120}. Nach dieser sollen die Massenspektren von Komplexen mit intakten Organocyclopolyarsan-Ringsystemen u. a. das Moleküllion des freien Organocyclopolyarsans sowie die Fragmentionen, die auch der freie Ligand liefert⁶⁶, zeigen.

Wegen Überschneidungen der Isotopenpeaks kann das Massenspektrum von 8 b im Bereich unterhalb $m/e = 279$ nicht mehr eindeutig ausgewertet werden. Das Vorhandensein von M in den jeweiligen Fragmentionen ist an den typischen Isotopenmustern erkennbar (relative Häufigkeiten: ⁵⁰Cr 4.31, ⁵²Cr 83.76, ⁵³Cr 9.55, ⁵⁴Cr 2.38; ⁹²Mo 15.84, ⁹⁴Mo 9.04, ⁹⁵Mo 15.72, ⁹⁶Mo 16.53, ⁹⁷Mo 9.46, ⁹⁸Mo 23.78, ¹⁰⁰Mo 9.63). Da 8 b analog zu 8 a⁹¹ fragmentiert und für den letzteren Komplex das Vorliegen des intakten Cyclotriarsan-Käfigs röntgenographisch belegt wurde⁹⁴ (siehe Kapitel 3.2.), ist aus massenspektroskopischen Gründen für 8 b eine entsprechende Struktur wie für 8 a anzunehmen.

¹²⁰ P. S. Elmes u. B. O. West, Aust. J. Chem. 23, 2247 (1970).

Tab. 23. Massenspektren von $M(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$)

Ion	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^{\text{a)}$		$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^{\text{b)}$	
	m/e	rel. Int. c)	m/e	rel. Int. c)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})_5^+$	486	9	532	<1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})_4^+$	458	5	504	<1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})_3^+$	430	6	476	<1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})_2^+$	402	9	448	<1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})^+$	374	17	420	<1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}^+$	346	47	392	<1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	100	294	100
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	19	279	65
As_3M^+	277	9	323	<1
CH_2As_3^+	239	13	d)	
As_3^+	225	44		
As_2Cr^+	202	8		
CHAs_2^+	163	4		
As_2^+	150	5		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}^+$	144	23		
$\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}$	129	14		
AsCr^+	127	3		
$\text{C}_2\text{H}_2\text{As}^+$	101	3		
CH_2As^+	89	9		
CrCO^+	80	5		
As^+	75	2		
Cr^+	52	33		

Direkteinlaß: a) 30 °C, b) 45 °C.

Ionenquellentemperatur: a), b) 120 °C. c) Die Intensitäten

der M-haltigen Ionen beziehen sich auf die Peaks mit dem ^{52}Cr -bzw. ^{98}Mo -Isotop. d) Siehe Text.

4. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ -Komplexe mit Cyclopentadienyl-metall-tricarbonylen der VII. Nebengruppe

4.1. Präparative Ergebnisse

Bestrahlt man $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 7 in Petrolether mit UV-Licht, so erhält man zwei Produkte. Nach ca. dreistündiger Bestrahlung fällt eine dunkelbraune, mikrokristalline Verbindung aus, welche durch Filtrieren abgetrennt werden kann; nach Einengen des Filtrats kristallisiert noch eine weitere dunkelrote Substanz aus. Die dunkelbraune Verbindung besteht nach dem Waschen mit Petrolether aus analytisch reinem $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (11 a). Die nach dem Einengen der Reaktionslösung erhaltene rote Verbindung konnte bisher noch nicht identifiziert werden.

Bei der photochemischen Umsetzung von $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in THF ¹²¹ mit 7 ergibt sich stets mit noch ungeklärten Produkten verunreinigtes 11 a, dessen Abtrennung von den Verunreinigungen nicht gelingt. Auch ein Versuch, zuerst $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ photochemisch darzustellen und darauf durch thermische Umsetzung mit 7 $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ zu erhalten, mißlang.

Bestrahlt man $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 7 in Methanol, so erhält man ein mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{O}_n$ ($n = 1 - 6$) verunreinigtes

¹²¹ I. S. Butler u. N. J. Coville, J. Organomet. Chem.

80, 235 (1974).

11 a. Das Vorhandensein des oxidierten Liganden folgt aus dem IR-Spektrum ¹²².

11 a ist dunkelbraun, ein zum Vergleich dargestelltes $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{AsR}_3$ ¹²³ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) zeigt gelbe Farbe.

Bedauerlicherweise ist der Komplex 11 a in praktisch allen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich; bedingt durch seine dunkle Farbe konnte von 11 a auch kein Raman-Festkörperspektrum erhalten werden. Daher wurde versucht, den analogen Komplex $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)}_2\text{CH}_3\text{C(CH}_2\text{As)}_3$ (11 b) darzustellen, da bisherige Untersuchungen anderer Arbeitskreise über Rhenium-Komplexe mit verschiedenen Liganden ¹²⁴ höchstens eine gelbe Farbe für 11 b erwarten ließen.

11 b konnte auch auf gleiche Weise wie 11 a aus $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Re(CO)}_3$ ¹²⁵, welches aus $\text{Re(CO)}_5\text{Cl}$ ¹²⁶ und NaC_5H_5 erhalten wurde, und 7 durch Photoreaktion in Petrolether dargestellt werden.

Die entsprechenden Umsetzungen in Aceton, Methanol und THF ergaben wie bei 11 a Substanzgemische, deren Trennung

¹²² H. Schössner, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1976).

¹²³ R. S. Nyholm, S. S. Sandhu u. M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. 1963, 5916.

¹²⁴ A. S. Foust, J. K. Hoyano u. W. A. G. Graham, J. Organomet. Chem. 32, C 65 (1971); D. Sellmann, J. Organomet. Chem. 36, C 27 (1972).

¹²⁵ E. O. Fischer u. W. Fellmann, J. Organomet. Chem. 1, 191 (1963).

¹²⁶ W. Hieber, R. Schuh u. H. Fuchs, Z. Anorg. Allg. Chem. 248, 243 (1941).

mißlang.

Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Petrolether kann 11 b zwar analysenrein, aber nicht spektroskopisch rein erhalten werden. Auf Grund der IR-Spektren ist sie noch mit geringen Mengen einer höhercarbonylierten Verbindung verunreinigt, die jedoch nicht mehr abgetrennt werden konnte.

Überraschenderweise weist auch 11 b eine tief-rotbraune Farbe auf. Insgesamt läßt sich feststellen, daß alle bisher beschriebenen Komplexe der Art $\text{M}(\text{CO})_m [\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ stets eine tiefere Farbe besitzen als die analogen Verbindungen mit anderen P- oder As-haltigen Liganden.

Der Versuch, $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{AsR}_3$ ¹²⁷ zu Vergleichszwecken darzustellen, mißlang sowohl in Petrolether als auch in Aceton.

4.2. Spektroskopische Untersuchungen

4.2.1. Schwingungsspektren

Die Schwingungsbanden des Liganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ wurden bereits bei den Komplexen 8, 9 und 10 ausführlich zugeordnet, auf ihre erneute Angabe wird daher bei den Verbindungen 11 a und b verzichtet.

Die IR-Festkörperspektren der Komplexe $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{-}$

¹²⁷ Meines Wissens ist $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{AsR}_3$ in der Literatur noch nicht beschrieben.

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ 11 a ($\text{M} = \text{Mn}$) und 11 b ($\text{M} = \text{Re}$) zeigen zwei intensive Absorptionen im Bereich von $1950 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, welche den beiden IR- und Raman-aktiven (CO)-Valenzschwingungen ($\text{A}' + \text{A}''$), in Übereinstimmung mit einer C_s -Symmetrie für die Komplexe 11 a und b, zuzuordnen sind. Die beobachteten Frequenzen entsprechen voll den Erwartungen ^{128, 129}. Während 11 a mit $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{AsR}_3$ verglichen werden kann, steht für den Vergleich mit 11 b nur $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ ¹²⁹ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) zur Verfügung ¹²⁷. 11 b ist mit einer höhercarbonylierten Verbindung verunreinigt. Dies zeigt sich im IR-Festkörper- bzw. -Lösungsspektrum durch eine Schulter bei 1990 bzw. 2000 cm^{-1} (Tab. 24).

Die Verbindungen 11 a und b sind selbst in CH_2Cl_2 sehr wenig löslich; die IR-Lösungsspektren sind aus diesem Grund von sehr geringer Qualität und nur im $\nu(\text{CO})$ -Bereich auswertbar. Da keine Raman-Lösungsspektren erhalten werden konnten, sind Rassenzuordnungen ebenfalls nicht möglich. Leider waren

¹²⁸ A. G. Ginzburg, N. G. Bokyi, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, V. N. Setkina u. D. N. Kursanov, J. Organomet. Chem. 136, 45 (1977); loc. cit. 123; W. Strohmeier, J. F. Guttenberger u. H. Hellmann, Z. Naturforsch. 19 b, 353 (1964).

¹²⁹ B. V. Lokshin, E. B. Rusach, Z. P. Valueva, A. G. Ginzburg u. N. E. Kolobova, J. Organomet. Chem. 102, 535 (1975); B. V. Lokshin, E. B. Rusach, N. E. Kolobova, Yu. V. Makarov, N. A. Ustynyuk, V. I. Zdanovich, A. Zh. Zhakaeva u. V. N. Setkina, J. Organomet. Chem. 108, 353 (1976).

von 11 a und b, bedingt durch die tiefe Farbigkeit, auch keine Raman-Festkörperspektren erhältlich. Die zu erwartenden zwei $\nu(\text{MC})$ ($A' + A''$), welche erfahrungsgemäß nur in den Raman-Spektren intensitätsstark auftreten, konnten nicht aufgefunden werden. Das IR-Spektrum von 11 a zeigt im Bereich unterhalb 550 cm^{-1} zwar eine Vielzahl von schwachen und sehr schwachen Banden, eine Zuordnung zu den $\nu(\text{MnC})$ ist jedoch keinesfalls möglich. 11 b zeigt im Bereich unterhalb von 550 cm^{-1} keine intensiven Banden.

Die vier IR- und Raman-aktiven $\delta(\text{MnCO})$ -Banden ($2 A' + 2 A''$) werden im Bereich von ca. $670 - 530 \text{ cm}^{-1}$ erwartet ¹³⁰ und können im IR-Spektrum von 11 a alle aufgefunden werden; das IR-Festkörperspektrum von 11 b enthält im gleichen Bereich infolge Verunreinigung mit einem höher carbonylierten Produkt jedoch 5 Banden. Eine Zuordnung der $\delta(\text{ReCO})$ -Banden zu 11 b und der Verunreinigung war deshalb nicht möglich.

In den FIR-Spektren von $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ findet man u. a. die $\nu(\text{As}_3)$ -Banden bei 318 cm^{-1} ($\text{M} = \text{Mn}$) und 316 cm^{-1} ($\text{M} = \text{Re}$) mit mittlerer Intensität. Die Lage der $\nu(\text{MnAs})$ -Bande entspricht den Erwartungen ³⁰, die $\nu(\text{ReAs})$ -Bande wurde versuchsweise einer breiten Absorption bei 172 cm^{-1} zugeordnet (Tab. 24).

¹³⁰ D. M. Adams u. A. Squire, J. Organomet. Chem. 63, 389 (1973); D. J. Parker, J. Chem. Soc. (A) 1970, 1382.

Tab. 24. Charakteristische Absorptionen der Verbindungen

$\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (11 a und b) in cm^{-1}

Verbindung: $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$		$\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$	
Spektrum:		IR	
Phase:	IR	IR	
	KBr ^{a)} CH_2Cl_2	KBr ^{a)} CH_2Cl_2	
$\nu(\text{CO}) \text{ A}' + \text{A}''$	1930 sst 1940 s-m, br 1868 sst 1875 s-m, br	1990 Sch ^{b)} 2000 s Sch ^{b)} 1920 sst 1940 m br 1860 sst 1875 m	
$\delta(\text{MCO}) 2\text{A}' + \text{A}''$	656 m 614 m-st 588 s-m 572 m		
$\nu(\text{As}_3)$	318 m, br	316 m, br 285 m ?	
$\nu(\text{MAS})$	182 s-m	172 m, br	

a) Unterhalb 400 cm^{-1} in Polyethylen verpreßt. b) Höher carbonylierte Verunreinigung.

Abkürzungen wie in Tab. 1 und 2.

4.2.2. Massenspektren

Von $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (11 a (M = Mn) und 11 b (M = Re)) konnten keine auswertbaren Massenspektren erhalten werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche werden unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der gereinigte Stickstoff mit einem Sauerstoffgehalt unter 10 ppm wird mit Molekularsieb (Porengröße 400 pm; Fa. Merck, Darmstadt) und Magnesiumperchlorat nachgetrocknet.

Als Reaktionsgefäße dienen Schlenkrohre mit seitlich angesetzten Hähnen und dickwandige Einschlußrohre. Alle sonstigen Arbeitsgefäße, wie Fritten, Kolben etc. sind ebenfalls mit Hähnen versehen.

Durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit gereinigtem Stickstoff werden die Arbeitsgefäße sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei gemacht. Die verwendeten Lösungsmittel sind getrocknet (Lithiumalanat bzw. Molekularsieb) und N_2 -gesättigt. Das zur Chromatographie benutzte neutrale Aluminiumoxid Woelm (Fa. ICN Pharmaceuticals & Co., Eschwege) wird bei 400 °C i. Vak. von Sauerstoff befreit, Mit N_2 -gesättigtem Wasser auf die Aktivitätsstufe II eingestellt und anschließend unter N_2 aufbewahrt. Die Säulenlänge beträgt 20 cm, der Durchmesser 2,5 cm.

Alle Schmelzpunkte werden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und sind unkorrigiert.

Die photochemischen Umsetzungen werden in Quarz-Schlenkrohren mit einer Hg-Tauchlampe, Typ TQ 150 Z3 (Fa. Original Hanau Quarzlampen GmbH, Hanau) durchgeführt.

2. Analysen

Die Bestimmung von C, H und N erfolgt durch Mikroelementaranalyse. Zur Bestimmung von Mangan werden die Verbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure und Perhydrol, zur Bestimmung von Phosphor mit Natriumperoxid und Äthylenglykol in einer Parr-Bombe nach Wurtzschmitt¹³¹ aufgeschlossen. Mangan wird komplexometrisch titriert, Phosphorbestimmungen erfolgen gravimetrisch durch Fällung als $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ und auswiegen als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Zur Bestimmung von Mo wird wie beim Mangan beschrieben aufgeschlossen, überschüssiges Perhydrol sehr sorgfältig verkocht und anschließend Mo durch Atomabsorptionsspektrometrie quantitativ bestimmt. Zur Bestimmung von Chlor, Brom und Iod werden die Substanzen nach Petuchov und Guseva¹³² mit Natrium in Dioxan und Ethylcellosolve aufgeschlossen und anschließend mit Silbernitrat potentiometrisch titriert. Parallel dazu erfolgen Halogenbestimmungen nach Schöninger.

¹³¹ B. Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).

¹³² G. G. Petuchov u. T. V. Guseva, Z. Analyt. Chem. 208, 375 (1965).

Die Arsenanalysen werden in Labors für Mikroanalytik (Fa. Dornis u. Kolbe, Mühlheim/Ruhr und Dr. Pascher, Bonn) durchgeführt.

3. Bemerkungen zu den Messungen

IR-Spektren: Beckman IR-7 Spektralphotometer mit CsI-Austauschoptik sowie Beckman IR-12 Gitterspektrograph. - FIR-Spektren: Beckman Fourier-Spektralphotometer IR-720. - Raman-Spektren: Cary 82 Spektrometer der Fa. Varian mit Krypton-Laser, Erregerlinie 647.1 nm bzw. Argon-Laser, Erregerlinie 514.0 nm, Fa. Spectra Physics. Lösungen werden in einer speziellen, rotierenden Zelle (Fa. Varian) vermessen. - ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren: JEOL JNMS-100 MHz-Spektrometer mit Nicolet-Rechner Typ 1080. - Massenspektren: Modell CH-5 (IXE-5 Quelle) der Fa. Varian MAT (70 eV). - Molmassen: Fa. Hewlett-Packard, Dampfdruckosmometer Mechrolab 301 A. - Leitfähigkeiten: Meßgerät der Fa. WTW, Typ LF 39.

II. Ausgangsverbindungen

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3^{85}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsR}_2)_3^{85}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3^{84}$ werden nach Literaturmethoden dargestellt.

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}^{133}$, $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3^{134}$ und $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3^{125}$

¹³³ H. E. Podall, J. H. Dunn u. H. Shapiro, J. Am. Chem. Soc. 82, 1325 (1960).

¹³⁴ E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. 9b, 618 (1954).

werden im Hause dargestellt und vor der Verwendung sublimiert. Die zum Einsatz gelangenden Alkalimetallhalogenide und -pseudohalogenide sind reinst und werden nach mehrmaligem Spülen mit N_2 ohne weitere Reinigung verwendet.

III. Beschreibung der Versuche

1. $[Mn(CO)_3(R_2PCH_2)_3CCH_3][Mn(CO)_5]$ (2):

322 mg (0.83 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$ in 30 ml Benzol werden in einem ca. 70 ml fassenden Einschlußrohr mit 515 mg (0.83 mmol) $CH_3C(CH_2PR_2)_3$ (1) 5 Stunden bei 80 °C erhitzt. Aus der tiefgelben Reaktionslösung fällt 2 nach Erkalten unter CO-Druck in großen, derben, gelben Kristallen aus. Die Abfiltrierten Kristalle werden solange mit Benzol gewaschen, bis dieses farblos abläuft. Die analysenrein anfallende Substanz ist sehr luftempfindlich, löst sich extrem gut in Aceton und gut in CH_2Cl_2 , THF und $CHCl_3$, während sie in Benzol äußerst gering und in Ether und aliphatischen Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich ist. Ausb. 95%, weitere Daten in Tab. 25.

Gasanalyse: 35.2 ml CO entspr. 1.89 mol CO/mol $Mn_2(CO)_{10}$
(theoretisch 2.0 mol CO/mol $Mn_2(CO)_{10}$)

2. $[Mn(CO)_3(R_2PCH_2)_3CCH_3]ClO_4$ (3 a):

Zu einer Lösung von 2350 mg (2.45 mmol) 2 in 5 ml Aceton werden unter kräftigem Rühren 5 ml 60-proz. Perchlorsäure

getropft. Daraufhin wird mit ca. 20 ml Ether verdünnt und eine Stunde weitergerührt. Der Kristallbrei wird abfiltriert (P 3) und mit Ether und anschließend mit N_2 -gesättigtem Wasser säurefrei gewaschen. Darauf wird mit ca. 10 ml Ethanol und ca. 20 ml Ether nachgewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 72%. Weitere Daten: Tab. 25.

3. $[Mn(CO)_3(R_2PCH_2)_3CCH_3]Br_4$ (3 b)

520 mg (0.54 mmol) 2 werden in möglichst wenig (ca. 3 ml) Aceton gelöst und eine filtrierte, konzentrierte Lösung von 700 mg (2.1 mmol) $NaBr_4$ in ca. 3 - 4 ml Aceton zugetropft. Nach einstündigem Rühren wird mit ca. 20 ml N_2 -gesättigtem Wasser die Fällung vervollständigt. Der Niederschlag wird abgesaugt (P 3), mit Ether gewaschen und zweimal aus Aceton/Wasser umgefällt. Ganz schwach hellgelbes Kristallpulver, Ausb. 85%, weitere Daten in Tab. 25.

4. $[Mn(CO)_3(R_2PCH_2)_3CCH_3]PF_6$ (3 c)

1720 mg (1.79 mmol) 2 werden in 60 ml Ethanol und 25 ml Aceton gelöst. Nach Zutropfen von 40 ml 2-proz. wäßriger NH_4PF_6 -Lösung fällt 3 c als feinkristallines Pulver aus. Dieses wird abfiltriert (P3) und mit 20 ml N_2 -gesättigtem Wasser und 20 ml Ether gewaschen. Nach Umfällung aus Aceton/Ether erhält man 3 c analysenrein. Schwach hellgelbe Kristalle, Ausb. 77%. Weitere Daten: Tab. 25.

Die Verbindungen 3 a - c lösen sich in allen polaren Lösungsmitteln und in chlorierten Kohlenwasserstoffen, in

Tab. 25. Summenformeln, Molmassen, Analysen, Leitfähigkeiten und Schmelzpunkte von $\underline{2}$ und $\underline{3}$ a - c

	Verbindung	Summenformel Molmasse	Analyse			Verdünnung. a) Schmp.		
			C	H	Mn	P	Cl	Leitfähigkeit. b) $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
$\underline{2}$	Tricarbonyl-[1.1.1-tris(di-phenylphosphinomethyl)ethan]-mangan(+I)-pentacarbonyl-manganat(-I)	$\text{C}_{49}\text{H}_{39}\text{Mn}_2\text{O}_8\text{P}_3$ 958.6	Ber. 61.39 Gef. 61.45	4.10 4.10	11.46 11.17	9.69 9.19	691.9 44 ^{c)}	172- 173 ^{d)}
$\underline{3a}$	Tricarbonyl-[1.1.1-tris(di-phenylphosphinomethyl)ethan]-mangan(I)-perchlorat	$\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{ClMnO}_7\text{P}_3$ 863.1	Ber. 61.23 Gef. 61.84	4.55 4.42	6.37 6.58	4.11 4.29	1470 62 ^{c)}	298- 303 ^{d)}
$\underline{3b}$	Tricarbonyl-[1.1.1-tris(di-phenylphosphinomethyl)ethan]-mangan(I)-tetraphenylborat	$\text{C}_{68}\text{H}_{59}\text{BMnO}_3\text{P}_3$ 1082.8	Ber. 75.42 Gef. 75.75	5.49 5.38	5.07 4.75	8.58 8.80	1155 40 ^{c)}	224- 225 ^{d)}
$\underline{3c}$	Tricarbonyl-[1.1.1-tris(di-phenylphosphinomethyl)ethan]-mangan(I)-hexafluorophosphat	$\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{MnO}_3\text{P}_4$ 908.6	Ber. 58.16 Gef. 57.65	4.33 4.38	6.05 6.29	13.63 13.80	1727 63 ^{c)}	298- 300 ^{d)}

a) 1mol^{-1} b) $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ c) In Aceton d) Zersetzung

Ether, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sind sie unlöslich.

5. $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{X}$ (X = Cl, Br, I) (4 a - c):

520 mg (0.54 mmol) 2 werden in ca. 3 ml Aceton gelöst und vorsichtig mit ca. 20 ml Ether verdünnt. Nun wird unter kräftigem Rühren ca. 20-proz. Halogenwasserstofflösung zuge-
tropft, wobei 4 a - c auszukristallisieren beginnen. Nach
Zusatz von ca. 2 ml HX-Lösung ist der maximal mögliche Um-
satz erreicht. Man trennt durch Dekantieren die tiefgelbe
Reaktionslösung ab, wäscht 4 a - c fünfmal unter Dekantieren
mit ca. 20 ml Ether und trocknet i. Hochvak. Die Verbindun-
gen 4 a und b kristallisieren mit Solvat-Wasser und -Halogen-
wasserstoff aus. Auch nach zweimaligem Umkristallisieren aus
 CH_2Cl_2 /Petrolether und mehrtägiger Trocknung i. Hochvak.
können 4 a, b nicht solvutfrei erhalten werden. Farblose
(4 a) bis hellgelbe (4 b, c) Kristalle, löslich in allen po-
laren Solventien und in chlorierten Kohlenwasserstoffen, un-
löslich in Ether, aliphatischen und aromatischen Kohlenwas-
serstoffen. Ausb. ca. 70%, weitere Daten in Tab. 26.

Tab. 26. Summenformeln, Molmassen, Analysen, Leitfähigkeiten und Schmelzpunkte von $\underline{4a} - \underline{4f}$

Verbindung	Summenformel	Analyse			Verdünnung ^{a)}		Schmp.
		C	H	Halogen	Mn	N	Leitfähigkeit ^{b)} °C
$\underline{4a}$ Tricarbonyl-[1.1.1-tris(di-phenylphosphinomethyl)ethan]mangan(I)-chlorid-1-Wasser-1-Chlorwasserstoff	$C_{44}H_{42}Cl_2MnO_4P_3$ 853.60	Ber. 61.91 Gef. 61.60	4.96 4.94	8.31 7.89	6.44 6.19		1598 54 ^{c)}
$\underline{4b}$ Tricarbonyl-[1.1.1-tris(di-phenylphosphinomethyl)ethan]mangan(I)-bromid-1-Wasser-1/2-Bromwasserstoff	$C_{44}H_{41.5}Br_{1.5}MnO_4P_3$ 902.04	Ber. 58.59 Gef. 58.32	4.64 4.58	13.29 12.96	6.09 6.22		4217 68 ^{c)}
$\underline{4c}$ Tricarbonyl-[1.1.1-tris(di-phenylphosphinomethyl)ethan]mangan(I)-iodid	$C_{44}H_{39}IMnO_3P_3$ 890.57	Ber. 59.34 Gef. 61.59 ^{e)}	4.41 4.58	14.25 14.32	6.17 6.32		5088 71 ^{c)}
$\underline{4d}$ Tricarbonyl[1.1.1-tris(di-phenylphosphinomethyl)ethan]mangan(I)-azid-1-Wasser	$C_{44}H_{41}MnN_3O_4P_3$ 823.70	Ber. 64.16 Gef. 64.43	5.02 4.91	6.67 6.45	5.10 5.05		3098 76 ^{c)}

a) 1 mol⁻¹ b) cm² Ω⁻¹ mol⁻¹ c) In CHCl₃ d) Zersetzung e) Zu hoher C-Wert wird vermutlich durch bei der Verbrennung mit entstandenes Iod vorgetauscht. Derartige Abweichungen wurden bei iodhaltigen, metallorganischen Verbindungen schon verschiedentlich beobachtet^{102, f)} Gasentwicklung.

6. $\{Mn(CO)_3(R_2PCH_2)_3CCH_3\}N_3$ (4 a)

wird aus 780 mg (0.98 mmol) 4 a, gelöst in 40 ml $CHCl_3$, durch Umsetzung mit überschüssigem NaN_3 nach bekannter Methode ¹⁷ erhalten. Nach Umkristallisation aus heißem Wasser (ca. 50 ml) farblose Kristalle; Löslichkeiten wie 4 a - c. Ausb. 671 mg (85%), weitere Daten in Tab. 26.

7. $XMn(CO)_3(R_2PCH_2)_2C(CH_3)CH_2PR_2$ (X = Cl, Br, I) (5 a - c)

Ca. 1 mmol der entsprechenden Halogenide 4 a - c werden in ca. 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren 3 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend chromatographiert man in CH_2Cl_2 an neutralem Aluminiumoxid, wobei nichtumgesetzte Ausgangsverbindungen 4 a - c und die mitentstandenen Halogenodicarbonylverbindungen 6 a - c weitgehend abgetrennt werden. Die gelben Eluate werden aufgefangen und erneut unter gleichen Bedingungen chromatographiert. Dann engt man auf ca. 30 ml ein, versetzt mit ca. 40 ml Petrolether und engt erneut auf ca. 20 ml ein. Dabei beginnen die Verbindungen 5 a - c zu kristallisieren. Man versetzt langsam mit weiteren 40 ml Petrolether und läßt sie weiter auskristallisieren. Nach Filtration und Trocknung i. Hochvak. erhält man hellgelbe (5 a) bis gelbe (5 b, c), feine Nadelchen, welche sich in Benzol, THF, chlorierten Kohlenwasserstoffen und etwas in Aceton und Ether lösen, während sie in Petrolether unlöslich sind. Ausb. ca. 70%, weitere Daten in Tab. 27.

8. $\text{N}_3\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5 d):

403 mg (0.5 mmol) 4 d werden in ca. 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren 3 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Man engt i. Vak. zur Trockne ein und extrahiert bei 20 °C dreimal mit ca. 20 ml Benzol. Nach Vereinigung der Extrakte entfernt man erneut das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert zweimal in CH_2Cl_2 wie bei 5 a - c angegeben. Man erhält hellgelbe, nadelförmige Kristalle, deren Löslichkeiten 5 a - c entsprechen. Ausb. 254 mg (63%), weitere Daten siehe Tab. 27.

9. $\text{OCNMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5 e):

Man bestrahlt eine Lösung von 0.86 bzw. 1.08 g (1 mmol) 3 a bzw. b in ca. 30 ml Aceton 4 Stunden mit UV-Licht. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter 5 d beschrieben. Hellgelbe Kristalle mit gleichen Lösungseigenschaften wie 5 a - c. Ausb. 0.59 g (73%). Weitere Daten: Tab. 27.

10. $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5 f):

700 mg (0.65 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (3 b) werden zusammen mit ca. 1 g NaOH (großer Überschuß) in einem Gemisch aus 30 ml Aceton/3 ml H_2O 5 Tage unter Rückfluß erhitzt. Aus der gelben Reaktionslösung fällt nach Zusatz von weiteren 30 ml H_2O mikrokristallines, hellgelbes 5 f aus. Die Verbindung löst sich unter langsamer Zersetzung in chlorierten Kohlenwasserstoffen und etwas in Benzol. Ausb. 41%, weitere Daten in Tab. 27.

Tab. 27. Analysen, Molmassen, Leitfähigkeiten und Schmelzpunkte der Verbindungen 5

Verbindung	Summenformel	C	H	Halogen	Mn	N	Leitfähigkeit ^{b)}	Verdünnung ^{a)}	Schmp. ^{b)}
	Molmasse (gef.) ^{c)}						°C		
5a Chloro-tricarbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethan]-mangan(I)	$C_{44}H_{39}ClMnO_3P_3$ 799.03 (765)	Ber. 66.13 Gef. 65.67	4.92 4.90	4.43 4.67	6.88 7.15		1483 keine ^{c)}		209 ^{e)}
5b Bromo-tricarbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethan]-mangan(I)	$C_{44}H_{39}BrMnO_3P_3$ 843.50 (890)	Ber. 62.65 Gef. 63.08	4.66 4.79	9.47 9.38	6.51 6.48		1763 keine ^{c)}		215 ^{e)}
5c Iodo-tricarbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethan]-mangan(I)	$C_{44}H_{39}IMnO_3P_3$ 890.48 (810)	Ber. 59.34 Gef. 60.08	4.41 4.68	14.25 14.02	6.17 6.38		3255 keine ^{c)}		217 ^{e)}
5d Azido-tricarbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethan]-mangan(I)	$C_{44}H_{39}MnN_3O_3P_3$ 805.60 (829)	Ber. 65.59 Gef. 65.75	4.88 5.25		6.82 6.46	5.22 5.09	2036 keine ^{c)}		158
5e Isocyanato-tricarbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethan]-mangan(I)	$C_{45}H_{39}MnNO_4P_3$ 805.58 (730)	Ber. 67.08 Gef. 66.83	4.88 5.41		6.82 6.65	1.74 1.77	1318 keine ^{c)}		187

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 27. Fortsetzung

Verbindung	Summenformel	Analyse			Verdünnung ^{a)}		Schmp.
		Molmasse (gef.) ^{c)}	C	H	Mn	P	Leitfähigkeit ^{b)} °C
<u>5f</u> Hydrido-tricarbonyl-[1.1.1]-tris(diphenylphosphino)-thyl)ethan l-mangan(I)	$C_{44}H_{40}MnO_3P_3$ 764.61 f)	Ber. Gef.	69.11 69.09	5.27 5.23	7.19 7.08	12.15 12.27	3365 keine ^{c)}
<u>5g</u> Deuterido-tricarbonyl-[1.1.1]-tris(diphenylphosphino)-thyl)ethan l-mangan(I)	$C_{44}H_{39}DMnO_3P_3$ 765.61 f)	Ber. Gef.	69.02 68.55	5.13 5.40	7.18 7.27	12.14 12.09	2862 keine ^{c)}

a) $l\text{mol}^{-1}$ b) $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mcl}^{-1}$ c) In CHCl_3 d) Gasentwicklung e) Zersetzung f) Die Molmassen konnten nicht bestimmt werden, da 5f und 5g in CHCl_3 zwar ausreichend löslich sind, über die Messzeit aber nicht stabil sind und sich zu chlorierten Folgeprodukten zersetzen.

11. $\text{DMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5 g):

200 mg (0.19 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{Br}_4$ (3 b) werden in 20 ml $[\text{D}_6]\text{Aceton}/3 \text{ ml } \text{D}_2\text{O}$ gelöst und unter Zusatz von 700 mg NaOD (großer Überschuß) 5 Tage unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter 5 f beschrieben. Cremefarbene, nadelförmige Kristalle, Ausb. 44%. Weitere Daten siehe Tab. 27.

12. $\text{XMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}_3, \text{NCO}$) (6 a - e):

1. Man erhält sie durch vierstde. UV-Bestrahlung von ca. 0.86 bzw. 1.08 g (ca. 1 mmol) 3 a bzw. b, gelöst in ca. 25 ml Methanol, bei Anwesenheit von etwa 2 - 3 g (großer Überschuß) suspendiertem Alkalimetallhalogenid bzw. -pseudohalogenid. Die schwerlöslichen Komplexe 6 a - e kristallisieren aus der Reaktionslösung aus, man filtriert sie ab und wäscht enthaltenes Alkalimetallhalogenid bzw. -pseudohalogenid zweimal mit ca. 20 ml N_2 -gesättigtem Wasser heraus. Eine weitergehende Reinigung erfolgt durch Lösen von 6 a - e in ca. 40 ml CH_2Cl_2 und vorsichtiges Füllen mit ca. 50 ml Petrolether. Die Komplexe sind dunkelgelb (6 a, d, e) bis braun (6 b, c) und lösen sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen und THF mäßig, während sie in allen anderen, gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind. Ausb. ca. 75%, weitere Daten siehe Tab. 28.

2. Ca. 0.5 mmol 5 a - e werden in ca. 30 ml Aceton unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 2 Stunden beginnt die Abscheidung von 6 a - e, nach ca. 8 Stunden ist die Umsetzung beendet. Man läßt abkühlen, filtriert und trocknet i. Hochvak. Ausb. ca.

80%. Die Verbindungen sind auf Grund der IR-Spektren mit den nach der 1. Methode dargestellten 6 a - e identisch.

13. $\text{HMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ 6 f

Ca. 200 mg (ca. 0.23 mmol) $\text{[Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$ (3 a) werden in 15 ml CH_3OH gelöst, mit ca. 1 g NaBH_4 (großer Überschuß) versetzt und unter kräftigem Rühren 1 Stunde dem UV-Licht ausgesetzt. Es erfolgt, durch teilweise Zersetzung des NaBH_4 , augenblickliche Gasentwicklung. Nach ca. 50 Sekunden beginnt sich die Lösung zu trüben und es scheidet sich schmutziggrünes 6 f ab. Diese Abscheidung ist nach ca. 1 Stunde beendet. Das mikrokristalline 6 f wird abgesaugt (D 4), zweimal mit je 20 ml CH_3OH nachgewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 72%, weitere Daten in Tab. 28.

14. $\text{DMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ 6 g

Ca. 250 mg (ca. 0.29 mmol) 3 a werden in ca. 15 ml CD_3OD gelöst und mit ca. 500 mg (großer Überschuß) NaBD_4 versetzt. Durch analoge Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 6 f beschrieben erhält man gelbgrünes 6 g in mikrokristalliner Form. Ausb. 78%, weiter Daten siehe Tab. 28. Die Verbindungen 6 f und g lösen sich nur in THF und chlorierten Kohlenwasserstoffen mäßig, wobei in letzteren bereits nach kurzer Zeit Zersetzung eintritt. In allen anderen, gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sind sie nahezu unlöslich.

Tab. 28. Analysen, Molmassen, Leitfähigkeiten und Schmelzpunkte der Komplexe $\underline{\underline{6}}$

Verbindung	Summenformel Molmasse (gef.) ^{c)}	Analyse			Verdünnung ^{a)}		Schmp. °C
		C	H	Halogen	Mn	N	Leitfähigkeit ^{b)}
$\underline{\underline{6a}}$ Chloro-dicarbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphino)-ethyl]ethan]-mangan(I)	$C_{43}H_{39}ClMnO_2P_3$ 771.03 (781)	Ber. 66.98 Gef. 67.57	5.10 5.01	4.60 4.51	7.13 6.95	3515 keine ^{c)}	199d)
$\underline{\underline{6b}}$ Bromo-dicarbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphino)-ethyl]ethan]-mangan(I)	$C_{43}H_{39}BrMnO_2P_3$ 815.50 (595)	Ber. 63.32 Gef. 63.99	4.82 4.65	9.79 9.73	6.73 6.89	4008 keine ^{c)}	204d)
$\underline{\underline{6c}}$ Iodo-dicarbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphino)-ethyl]ethan]-mangan(I)	$C_{43}H_{39}IMnO_2P_3$ 862.49 (979)	Ber. 59.88 Gef. 59.80	4.56 4.58	14.71 14.92	6.37 6.20	4398 keine ^{c)}	239d)
$\underline{\underline{6d}}$ Azido-dicarbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphino)-ethyl]ethan]-mangan(I)	$C_{43}H_{39}MnN_3O_2P_3$ 777.60 (563)	Ber. 66.41 Gef. 66.90	5.06 5.18	7.07 7.20	5.40 5.63	1922 keine ^{c)}	196d)
$\underline{\underline{6e}}$ Isocyanato-dicarbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphino)-ethyl]ethan]-mangan(I)	$C_{44}H_{39}MnNO_3P_3$ 777.58 (702)	Ber. 67.96 Gef. 67.83	5.06 4.88	7.07 7.30	1.80 1.67	2322 keine ^{c)}	195

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 28. Fortsetzung

Verbindung	Summenformel	Molmasse (gef.) ^{c)}			C	H	Mn	Verdünnung ^{a)}	Schmp.
								Leitfähigkeit ^{b)}	°C
<u>6f</u> Hydrido-dicarbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphinoethyl)ethan]-mangan(I)	$C_{43}H_{40}MnO_2P_3$	Ber.	70.11	5.47	7.46	1428			312 ^{d)}
	736.60 e)	Gef.	70.03	5.67	7.18	keine ^{c)}			
<u>6g</u> Deuterido-dicarbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphinoethyl)ethan]-mangan(I)	$C_{43}H_{39}DMnO_2P_3$	Ber.	70.01	5.33	7.45	1973			305 ^{d)}
	737.60 e)	Gef.	70.00	6.27	7.58	keine ^{c)}			

a) 1 mol⁻¹ b) cm² Ω⁻¹ mol⁻¹ c) In CHCl₃ d) Zersetzung e) Vor 6f und g konnten keine Molmassenbestimmungen durchgeführt werden, da sich die Verbindungen nur in chlorierten Kohlenwasserstoffen ausreichend lösen, in diesen Lösungsmitteln aber nur sehr kurze Zeit stabil sind.

15. Verbesserte Darstellungsmethode für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (7):

1.5 g (1.42 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsI}_2)_3$ ⁸⁴ werden unter N_2 -Schutz in 20 ml getrocknetem, peroxidfreien THF gelöst. 2 - 3 ml davon läßt man in einem Guß auf 1 g (40 mmol) granuliertes Natrium fließen. Unter Rühren wird erwärmt, bis die Reduktion unter Aufschäumen einsetzt; hierbei färbt sich das Gemisch zuerst dunkelrot und hellt sich dann nach grün-gelb auf. Ohne weiteres Erwärmen wird die restliche Lösung innerhalb von 15 min zugetropft und von überschüssigem Na, NaI und Zersetzungsprodukten abfiltriert. Nach Abziehen des THF bei 20 °C wird 7 von noch vorhandenem NaI durch Sublimation (90 °C/10⁻⁵ bar) getrennt. Ausb. 305 mg (73%).
(Weitere Daten: Tab. 29; Angaben zur Kristallzüchtung von 7 für die Röntgenstrukturanalyse finden sich auf Seite 64.)

16. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (8 a):

In Abänderung der bisherigen Vorschrift⁹³ werden 110 mg (0.5 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 147 mg (0.5 mmol) 7 unter N_2 -Schutz in 20 ml peroxidfreiem THF gelöst und in einem Quarz-Schlenkrohr dem UV-Licht ausgesetzt. Nach ca. 4 Stunden wird filtriert (D 4) und das THF bei 20 °C i. Vak. abdestilliert. Nichtumgesetztes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wird durch Sublimation bei 10⁻⁵ bar und 50 °C, überschüssiges 7 anschließend bei 10⁻⁵ bar/90 °C von 8 a getrennt. Letzte Reste von 7 werden durch einmaliges, rasches Waschen mit ca. 3 ml Petrolether entfernt. Die orangegelbe Verbindung 8 a ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln löslich, Ausb. 163 mg (67%). Weitere Daten siehe Tab. 29. Angaben zur Kristallzüchtung von 8 a für die Röntgenstrukturanalyse finden sich auf Seite 78.

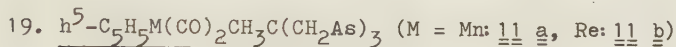
17. $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (8 b)

140 mg (0.53 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 150 mg (0.51 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (7) werden in ca. 15 ml Aceton gelöst und unter kräftigem Rühren 4 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wird die gelb-braune Lösung abfiltriert (D 4) und das Aceton bei 20 °C i. Vak. abgezogen. Nichtumgesetztes $\text{Mo}(\text{CO})_6$ wird durch Sublimation bei 10⁻⁵ bar und 50 °C abgetrennt. Sodann wird unumgesetztes 7 bei 10⁻⁵ bar und 90 °C absublimiert. Eine höhere Temperatur darf nicht gewählt werden, da sonst Zersetzung von 8 b eintritt. Der Rückstand der Sublimationen wird rasch mit ca. 3 ml Petrolether gewaschen, um letzte Spuren von 7 zu entfernen. Das dunkelgelbe 8 b löst sich in Aceton, THF, CH_2Cl_2 und etwas in Ether und Petrolether. Ausb. 40%, weitere Daten in Tab. 29.

18. Darstellung von $\text{M}(\text{CO})_4[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2$ (M = Cr, 9 a; W, 9 b) und $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ (n ≧ 2) (10)

Je 0.25 mmol $\text{M}(\text{CO})_6$ und 0.5 mmol 7 werden in 35 ml Petrolether gelöst und in einem Quarz-Schlenkrohr 3 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Die sich mikrokristallin abscheidenden Komplexe 9 a, b und 10 werden abfiltriert (P3) und das Filtrat jeweils erneut 3 Stunden dem UV-Licht ausgesetzt. Die sich abscheidenden ockergelben bis hellbraunen Substanzen werden wiederum abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Alle Tetracarbonyl-Komplexe sind in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Eine Ausnahme bildet CH_2Cl_2 , in dem die Verbindungen eine mäßige Löslichkeit zeigen. Sie

nimmt aber vom Chrom- zum Wolfram-Komplex hin ab. Während der Chrom- (9 a) und Wolfram-Komplex (9 b) nur in ca. 20 - 40-prozentiger Ausbeute entstehen, wird die Molybdänverbindung 10 in mehr als 80-prozentiger Ausbeute gebildet. Weitere Daten: Tab. 29.



147 mg 7 und 102 mg (M = Mn) bzw. 168 mg (M = Re) (je ca. 0.5 mmol) $h^5-C_5H_5M(CO)_3$ werden in ca. 40 ml Petrolether suspendiert und unter kräftigem Rühren 4 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Danach wird von 11 a bzw. b abfiltriert (P 3) und das Filtrat erneut 4 Stunden unter Rühren dem UV-Licht ausgesetzt. Hierbei scheidet sich erneut 11 a bzw. b ab. Nach Filtration (P 3) werden die vereinigten Niederschläge von 11 a bzw. b zweimal mit je 10 ml Petrolether gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 39 (11 a) bzw. 28% (11 b). Weitere Daten siehe Tab. 29. Sowohl das dunkelbraune $h^5-C_5H_5Mn(CO)_2CH_3C(CH_2As)_3$ als auch das rotbraune $h^5-C_5H_5Re(CO)_2CH_3C(CH_2As)_3$ sind nur in CH_2Cl_2 äußerst begrenzt löslich; in allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sind sie praktisch unlöslich.

Tab. 29. Summenformeln, Molmassen, Analysen und Schmelzpunkte der Verbindungen 7, 8, 9, 10 und 11

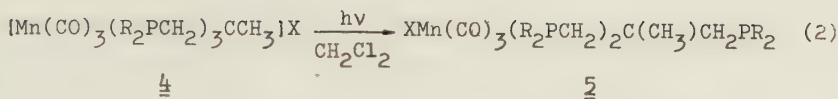
Verbindung	Summenformel Molmasse (gef.)	C	H	As	M	Schmp. °C
<u>7</u> 4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo- [2.2.1.0 ^{2.6}]heptan	C ₅ H ₉ As ₃ 293.9 (294) ^{a)}	Ber. 20.40 Gef. 20.10	3.09 3.10			159 ^{c)}
<u>8a</u> Pentacarbonyl-4-methyl-1.2.6- triarsa-tricyclo[2.2.1.0 ^{2.6}]heptan-chrom	C ₁₀ H ₉ As ₃ CrO ₅ 485.9 (486) ^{b)}	Ber. 24.69 Gef. 24.88	1.85 1.92	46.25 46.28		112- 116
<u>8b</u> Pentacarbonyl-4-methyl-1.2.6- triarsa-tricyclo[2.2.1.0 ^{2.6}]heptan-molybdän	C ₁₀ H ₉ As ₃ MoO ₅ 529.86 (532) ^{b)}	Ber. 22.66 Gef. 22.66	1.71 1.98	42.42 42.61		156 ^{d)}
<u>9a</u> Tetracarbonyl-bis{4-methyl- 1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0 ^{2.6}]heptan}-chrom	C ₁₄ H ₁₈ As ₆ CrO ₄ 751.76 ^{e)}	Ber. 22.37 Gef. 22.36	2.41 2.61	59.79 59.55		208 ^{d)}
<u>9b</u> Tetracarbonyl-bis{4-methyl- 1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0 ^{2.6}]heptan}-wolfram	C ₁₄ H ₁₈ As ₆ O ₄ ^W 883.67 ^{e)}	Ber. 19.03 Gef. 19.37	2.05 1.53	50.86 51.02		195 ^{d)}
<u>10</u> [Mo(CO) ₄ CH ₂ C(CH ₂ As) ₃] _n	(C ₉ H ₉ As ₃ MoO ₄) _n (501.85) _n ^{e)}	Ber. 21.54 Gef. 21.39	1.81 2.08	44.78 44.36	19.12 18.98	195 ^{d)}

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite.

Tab. 29. Fortsetzung

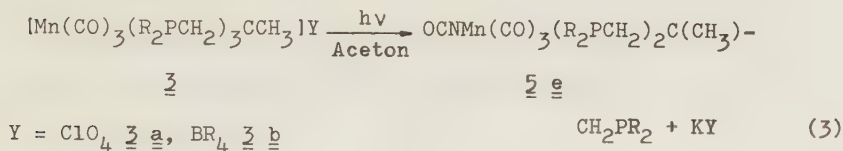
Verbindung	Summenformel Molmasse	Analyse		Schmp. °C
		C	H	
<u>11a</u> η^5 -Cyclopentadienyl-dicarbonyl- 4-methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo- [2.2.1.0 ^{2.6} heptan-mangan(+I)	$C_{12}H_{14}As_3MnO_2$ 469.91 e)	Ber. 30.66 Gef. 29.63	3.00 3.12	163 ^{d)}
<u>11b</u> η^5 -Cyclopentadienyl-dicarbonyl- 4-methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo- [2.2.1.0 ^{2.6} heptan-rhenium(+I)	$C_{12}H_{14}As_3O_2Re$ 601.28 e)	Ber. 23.97 Gef. 23.73	2.35 2.33	184 ^{d)}

a) massenspektrometrisch b) Massenspektrometrisch, bezogen auf das ^{52}Cr bzw. ^{98}Mo -Isotop. c) Sublimationspunkt d) Zersetzung e) Von diesen Verbindungen war weder massenspektrometrisch noch osmometrisch eine Molmassenbestimmung möglich.

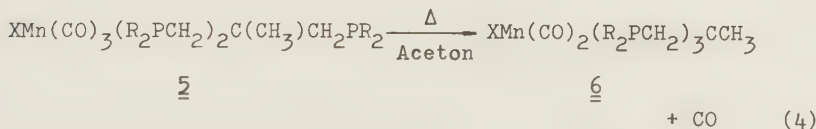


<u>5</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
X	Cl	Br	I	N ₃

Die entsprechende Verbindung $\text{OCNMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ (5 e) wird durch photochemische Umsetzung von 3 a bzw. b mit KOCN in Aceton erhalten [Gl. (3)].

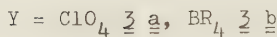
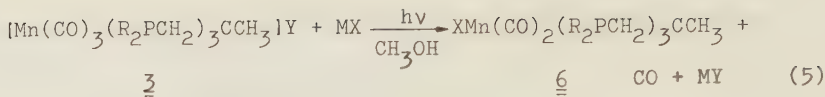


Erhitzt man 5 a - e in Aceton mehrere Stunden unter Rückfluß, so ersetzen die freien, tertiären Phosphingruppen jeweils ein CO und man isoliert die Komplexe $\text{XMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (6 a - e) [Gl. (4)].



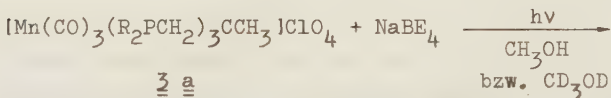
<u>6</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
X	Cl	Br	I	N ₃	NCO

6 a - e entstehen ebenfalls photochemisch, wenn man 3 a bzw. b mit den Alkalimetallhalogeniden bzw. -pseudohalogeniden MX (M = Na, K; X = Cl, Br, I, N₃, NCO) in Methanol dem UV-Licht aussetzt [Gl. (5)].

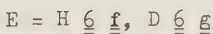


<u>6</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
X	Cl	Br	I	N ₃	NCO

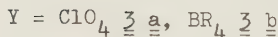
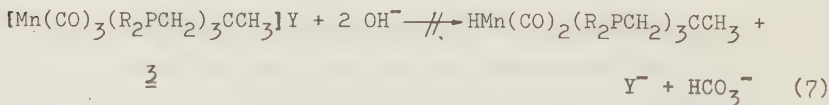
Durch photochemische Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$ (3 a) und NaBH_4 in Methanol erhält man das Hydrid $\text{HMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (6 f), durch analoge Umsetzung von 3 a und NaBD_4 in CD_3OD $\text{DMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (6 g) [Gl. (6)]. Bei Einsatz von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{BR}_4$ (3 b) erhält man nur Zersetzungsprodukte.



6



Löst man 3 a bzw. b in Aceton/Wasser und läßt in der Siedehitze NaOH einwirken, so bildet sich überraschenderweise nicht $\text{HMn}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ gemäß Gl. (7), sondern das photoche-

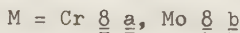
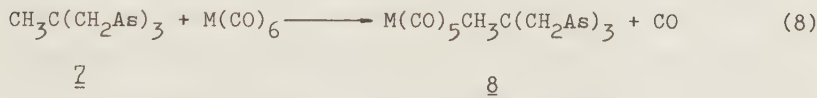


misch nicht erhältliche Hydrid $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ 5 f). Die entsprechende Umsetzung von 3 a bzw. b mit NaOD in $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{D}_2\text{O}$ ergibt $\text{DMn}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ 5 g). Ob die verwendeten Lösungsmittel oder OH^- bzw. OD^- als Hydrid- bzw. Deuteridüberträger wirken, konnte nicht geklärt werden.

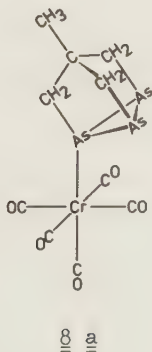
3. Kapitel

Durch eine verbesserte Darstellungsmethode für das Organocyclotriarsan $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ 7) war es möglich, sowohl dessen Molekül- und Kristallstruktur aufzuklären als auch Komplexe von 7 in größerem Maßstab zu untersuchen.

Bestrahlt man 7 und $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) in THF bzw. Aceton mit UV-Licht, so erhält man die Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ 8 ($\text{M} = \text{Cr}$ 8 a, Mo 8 b) [Gl. (8)].

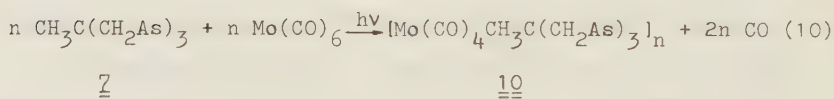
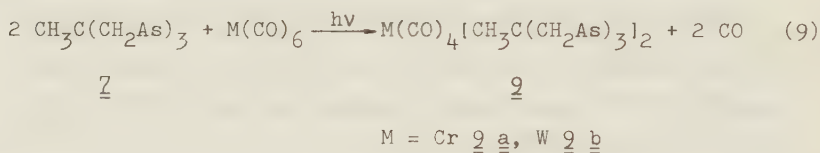


Für die Verbindungen 8 wurde eine 1- η -Koordination (8 a)



erwartet; die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (8 a) bestätigt diese Annahme.

Die photochemische Umsetzung von 7 und $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) im Molverhältnis 2:1 in Petrolether ergibt mit Cr - und $\text{W}(\text{CO})_6$ die Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_4[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2$ 9 ($\text{M} = \text{Cr}: \underline{9 \text{ a}}, \text{W}: \underline{9 \text{ b}}$) [Gl. (9)], während mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ der dimere oder polymere Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ (10) ($n \geq 2$) entsteht [Gl. (10)].



$n \geq 2$

Setzt man 7 und $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) im Molverhältnis 1:1 in Petrolether dem UV-Licht aus, so resultieren die Verbindungen $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ 11 ($\text{M} = \text{Mn}: \underline{11 \text{ a}}, \text{Re}: \underline{11 \text{ b}}$).

Lebenslauf

Helmut Andreas Lindner,

geboren am 14. August 1944 in Bad Wiessee, Krs. Miesbach,
als zweites Kind des Gärtners Hermann Lindner und seiner
Ehefrau Barbara, geb. Amon.

Seit dem 16. Juli 1971 verheiratet mit Regine Lindner,
geb. Prang.

Schulbildung:

1950 - 1957 Volksschule in München

1957 - 1960 Mittelschule in München

Studium:

1967 - 1971 OHM-Polytechnikum Nürnberg, Abschluß als Ing.
(grad.)

Ab SS 1971 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplom-Chemiker-Vorprüfung am 22. Mai 1973

Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am 1. März 1976

Diplomarbeit von September 1975 bis Februar 1976:

"Das komplexchemische Verhalten von 1.1.1-Tris(diphenylphos-
phinomethyl)ethan gegenüber Dimangandekacarbonyl"

Vom 1. 3. 76 bis 28. 2. 79 Mitarbeiter bei DFG-Forschungs-
vorhaben, vom 1. 6. 76 bis 31. 12. 78 wissenschaftliche
Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie II der Uni-
versität Erlangen-Nürnberg.

Ab 1. 3. 79 Mitarbeiter bei den Kabel- und Lackdrahtfabriken
Mannheim.

